

К-14038

288528

ВЕСТНИК ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА



№ 127

ХИМИЯ

ВЫПУСК 6



«ВИЩА ШКОЛА»

62 коп.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№ 127

ХИМИЯ

ВЫПУСК 6

ИЗДАТЕЛЬСКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ВИЩА ШКОЛА»
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ХАРЬКОВ — 1975

Печатается по решению Ученого совета химического факультета ХГУ (протокол № 1 от 18/I 1974 г.).

В сборник включены статьи, посвященные исследованию растворов электролитов в неводных и смешанных средах, кинетике электродных процессов, определению констант ионизации, исследованию комплексообразования в полимерах и квантовомеханическому расчету некоторых систем.

Рассчитан на специалистов в области химии.

Редакционная коллегия:

проф. А. М. Шкодин (отв. редактор), проф. Л. П. Адамович,
доц. В. В. Александров, доц. В. П. Корниенко, проф.
В. Ф. Лаврушин, проф. В. Н. Толмачев, ст. науч. сотр.
В. А. Подолянко (секретарь).

Адрес редакционной коллегии:

Харьков, 77, пл. Дзержинского 4, университет, химический факультет.

Редакция естественнонаучной литературы



Т. М. ШИХОВА, канд. хим. наук,
В. В. АЛЕКСАНДРОВ, канд. хим. наук.

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТАНДАРТНЫХ Э. Д. С.
ЦЕПИ $\text{Na}|\text{NaJ}|\text{AgJ}$, Ag И СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ NaJ
В *n*-АМИЛОВОМ СПИРТЕ И СМЕСИ *n*-АМИЛОВОГО СПИРТА
С ВОДОЙ**

Стандартные э. д. с. цепи $\text{Na}|\text{NaJ}|\text{AgJ}|$, Ag (1) рассчитывали на основании данных о стандартных потенциалах цепи (1) в воде [1] и полученных в настоящей работе значений E_{0i} цепи ст. эл. $(\text{Na})|\text{NaJ}|\text{AgJ}$, Ag (2) в воде, *n*-амиловом спирте и его смеси с водой. Предварительно проверялась натриевая функция стеклянного электрода измерением э. д. с. цепи $\text{Na}(\text{Hg})$, $|\text{Na}^+|$ ст. эл. (Na) (3) в интервале температур 20—80°C во всех исследуемых растворителях.

Э. д. с. цепи (2) измеряли в интервале концентраций $6 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ *m* в указанном выше интервале температур через каждые 5°C. Воспроизводимость значений э. д. с. при последовательном заполнении ячейки раствором составляла 0,5—1 *mB* в зависимости от температуры и растворителя. Измерения проведены компенсационным методом с высокоомным потенциометром и ЛПУ-01 в качестве нуль-инструмента. Термостатирование осуществлялось в водяном термостате с точностью 0,1°C. Используемый в работе *n*-амиловый спирт дважды перегоняли под вакуумом. Качество спирта проверяли по плотности и показателю преломления.

Расчет E_{0i} цепи (1) проводили по уравнению

$$E_{0i(1)} = E_{0i(1)}^{\text{H}_2\text{O}} - \Delta E_{0i(2)}^{\text{H}_2\text{O}-\text{M}},$$

где $\Delta E_{0i(2)}^{\text{H}_2\text{O}-\text{M}}$ — разность стандартных э.д.с. цепи (2) в воде и соответствующем неводном растворителе. Расчет по этому уравнению возможен, если э. д. с. цепи (3) не зависит от состава растворителя.

При определении E_{0i} цепи (2) в *n*-амиловом спирте и смеси его с водой (19% мол. H_2O) учитывалась неполная диссоциация NaJ по методу, описанному в [2]. Сущность этого метода состоит в том, что в выражение э.д.с. цепи $E = E_{0i} - \theta \lg a_{\text{Na}^+} a_{\text{J}^-}$ вводится константа диссоциации электролита. Получаем уравнение

$$E = E_{0i} + \theta_p K_a - \theta \lg (1 - \alpha) \gamma_{\text{NaJ}} - \theta \lg m,$$

которое при определенных условиях обращается в выражение

$$E = E_0^* - \theta \lg (1 - \alpha) - \theta \lg m,$$

где $E_0^* = E_{0i} + \theta pK_a$. Величина E_0^* связана с энергетическими характеристиками недиссоциированных частиц. В области разбавленных растворов можно рассчитать ряды значений степени диссоциации, отвечающих набору значений E_0^* , и экстраполяцией величины $E_0' = E + 2\theta \lg m\alpha$ определить E_{0i} , значение которого не зависит от выбранного значения E_0^* . Критерием для выбора кривой, отвечающей истинному значению E_0^* и pK_a , является совпадение тангенса угла наклона прямолинейного участка этой кривой (в очень разбавленных растворах) с величиной, даваемой теорией Дебая и Гюккеля. Этот метод позволяет определить надежные экстраполяционные величины E_{0i} и E_0^* , характеризующие состояния ионов и недиссоциированных частиц.

Полученные значения E_{0i} , E_0^* цепи $Na|NaJ|AgJ, Ag$, pK_a иодистого натрия приведены в табл. 1. Зависимость E_{0i} от температуры была представлена в виде ортогональных многочленов Чебышева, из которых рассчитаны

Таблица 1

t°C	n-C ₅ H ₁₁ OH			81 мол. % n-C ₅ H ₁₁ OH—19 мол. % H ₂ O		
	E_{0i}	F_0^*	pK_a	E_{0i}	E_3^*	pK_a
20	2,137	2,299	2,8	2,233	2,359	2,2
25	2,126	2,292	2,9	2,225	2,356	2,2
30	2,117	2,303	3,1	2,216	2,354	2,3
35	2,107	2,295	3,2	2,207	2,350	2,3
40	2,093	2,288	3,2	2,202	2,352	2,4
45	2,083	2,290	3,3	2,188	2,344	2,5
50	2,068	2,292	3,5	2,179	2,338	2,5
55	2,051	2,291	3,7	2,168	2,333	2,5
60	2,039	2,290	3,8	2,155	2,323	2,6
65	2,025	2,286	3,9	—	—	—
70	2,011	2,283	4,0	—	—	—
75	1,993	2,282	4,2	—	—	—
80	1,974	2,282	4,4	—	—	—

$E_{0i} = 2,171 - 1,40 \cdot 10^{-3} t - 1,3 \cdot 10^{-5} t^2$ для n-C₅H₁₁OH, $E_{0i} = 2,255 - 9 \cdot 10^{-4} t - 1,3 \cdot 10^{-5} t^2$ для спиртоводной смеси. Определение коэффициентов многочлена, его оптимальной степени, ошибок в определении коэффициентов и дисперсии результатов, проводили, как в [3, 4].

Данные о температурной зависимости стандартных э. д. с. цепи (1) положены в основу расчета термодинамических характеристик сольватации ионов NaJ в n-амиловом спирте и в смеси

спирта с водой. В виде полинома были представлены также литературные данные по E_{0_i} цепи (1) в воде [1] и изменения изобарно-изотермического потенциала при гидратации иоди-стого натрия [5]:

$$E_{0_i}^{\text{H}_2\text{O}} = 2,5464 - 0,83 \cdot 10^{-3} t - 0,94 \cdot 10^{-5} t^2 - 5 \cdot 10^{-8} t^3;$$

$$-\Delta G_c^{\text{H}_2\text{O}} = 160,510 - 1,94 \cdot 10^{-2} t - 9 \cdot 10^{-5} t^2.$$

Используя полученные полиномы для E_{0_i} в воде и соответствующем неводном растворителе и $\Delta G_c^{\text{H}_2\text{O}}$, учитывая соотношение $\Delta G_c^{\text{M}} = G_c^{\text{H}_2\text{O}} - F(E_{0_i}^{\text{H}_2\text{O}} - E_{0_i}^{\text{M}})$, мы рассчитали полиномы для изменения изобарно-изотермического потенциала при сольватации ионов NaJ в *n*-амиловом спирте и его смеси с водой (19 мол. % H_2O):

$$-\Delta G_c^\circ = 152,85 - 7,08 \cdot 10^{-2} t - 1,7 \cdot 10^{-4} t^2 - 1,15 \cdot 10^{-6} t^3 - n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH},$$

$$-\Delta G_c^\circ = 154,79 - 5,93 \cdot 10^{-2} t - 1,68 \cdot 10^{-4} t^2 - 1,15 \cdot 10^{-6} t^3 \text{ для смеси}$$

n-амилового спирта с водой.

Дифференцируя приведенные выше уравнения для ΔG_c° по температуре, получаем значения энтропии сольватации ионов NaJ $\left(\frac{\partial \Delta G_c}{\partial T}\right) = -\Delta S_c$ и из соотношения $\Delta G_c^\circ = \Delta H_c^\circ - T\Delta S_c^\circ$ рассчитали энтальпии сольватации ионов NaJ. Данные по ΔG_c° , рассчитанные по полиномам, ΔS_c° и ΔH_c° приведены в табл. 2.

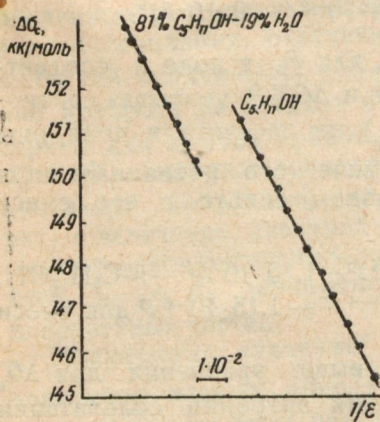
Таблица 2

$t^\circ\text{C}$	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OH			81 мол. % <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OH—19 мол. % H ₂ O		
	$-\Delta G_c^\circ$ ккал/моль	$-\Delta S_c^\circ$ э. е.	$-\Delta H_c^\circ$ ккал/моль	$-\Delta G_c^\circ$ ккал/моль	$-\Delta S_c^\circ$ э. е.	$-\Delta H_c^\circ$ ккал/моль
20	151,4	79	173,7	153,5	68	172,6
25	151,0	82	175,2	153,2	70	174,0
30	150,5	84	176,0	152,8	73	174,8
35	150,1	87	176,9	152,5	75	175,7
40	149,7	90	177,4	152,1	78	176,6
45	149,2	93	178,3	151,7	82	177,6
50	148,7	96	179,9	151,3	85	178,7
55	148,2	100	181,5	150,8	88	179,8
60	147,8	102	181,7	150,4	92	181,1
65	147,2	107	183,6	—	—	—
70	146,7	112	184,9	—	—	—
75	146,1	116	186,4	—	—	—
80	145,5	120	187,9	—	—	—

Как видно из табл. 2, величины энтропий, энтальпий и изменения изобарно-изотермического потенциала при сольватации в смешанном с водой растворителе и в чистом *n*-амиловом

спирте существенно изменяются с температурой. Изобарно-изотермический потенциал сольватации с ростом температуры уменьшается, энтропии становятся более отрицательными, а энтальпии — более экзотермичными.

Изменение изобарно-изотермического потенциала при сольватации отражает изменение двух величин — энтальпии ΔH_c^0 —



Зависимость — ΔG_c^0 от обратной величины диэлектрической проницаемости (как функции температуры). Прямые смещены относительно оси абсцисс.

энергетического эффекта при образовании сольватной оболочки и энтропийного фактора — $T\Delta S_c^0$. В случае *n*-амилового спирта и его водной смеси энтропийный фактор является определяющим температурные изменения ΔG_c^0 . С изменением температуры от 20 до 60°C в *n*-амиловом спирте ΔH_c^0 изменяется на 8,0 ккал/моль, $T\Delta S_c^0$ — на 10,8 ккал/моль, в спиртоводной смеси ΔH_c^0 — на 8,5 ккал/моль, а $T\Delta S_c^0$ — на 10,7 ккал/моль в том же температурном интервале.

Между величиной ΔG_c^0 при разных температурах и обратных значениях диэлектрической проницаемости наблюдается линейная зависимость (см. рисунок). Наличие ее позволяет предполагать, что первичная

сольватная оболочка ионов остается неизменной в исследованном температурном интервале.

Введение 19 моль. % воды в *n*-амиловый спирт приводит к незначительному уменьшению экзотермичности энтальпии сольватации. Возможно, что при меньшем содержании воды в спирте повысится экзотермичность энтальпии сольватации ионов NaJ по сравнению с чистым спиртом, как это наблюдается в растворах хлористого водорода [6].

Отмеченный рост экзотермичности энтальпий сольватации ионов NaJ с ростом температуры объясняется возрастанием ориентирующего действия ионов при создании сольватной оболочки. В 81 мол. % смеси *n*-амилового спирта с водой температурные изменения энтальпии и энтропии сольватации несколько больше, чем в чистом спирте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедь В. И. Температурная зависимость термодинамических характеристик сольватации электролитов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1966. 16 с.

2. Александров В. В., Бережная Т. А., Осипенко Л. К. Стандартные э. д. с. цепи $\text{Pt}(\text{H}_2)|\text{HCl}|\text{AgCl}, \text{Ag}$ в смесях этанол-бензол и этанол-бензол-вода. — «Электрохимия», 1970, т. 6, с. 1462—1465.
3. Румишинский Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента. М., «Наука», 1971. 192 с.
4. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969. 233 с.
5. Лебедь В. И., Александров В. В. Температурная зависимость термодинамических характеристик гидратации ионов некоторых электролитов. — «Электрохимия», 1965, т. 1, с. 1359—1362.
6. Бережная Т. А. Исследование влияния растворителя и температуры на состояние хлористого водорода в растворах. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1972. 28 с.

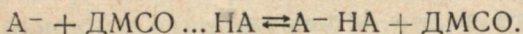
УДК 541.13

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, канд. хим. наук,
А. И. ЗУДОЧКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Данное сообщение является продолжением наших работ [1—3] по исследованию диссоциации салициловой кислоты в различных растворителях.

В качестве растворителя мы выбрали диметилсульфоксид (ДМСО), который обладает большой растворяющей и проникающей способностями и применяется в настоящее время в аналитической практике, а также в практике биологических и фармацевтических исследований. Несмотря на высокую диэлектрическую проницаемость ДМСО ($\epsilon=46,7$), поведение салициловой кислоты в этом растворителе сходно с поведением ее в растворителях с низкими и средними диэлектрическими проницаемостями. Ввиду того, что анионы в ДМСО мало сольватированы в качестве сольватирующего агента выступает сама салициловая кислота:

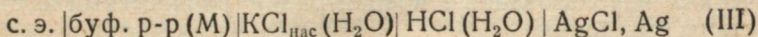
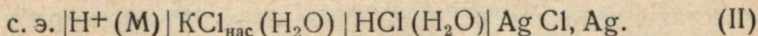
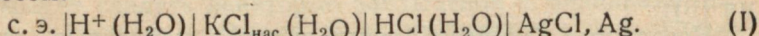


Нашей задачей явилось определение констант диссоциации обычной и анионной форм салициловой кислоты в диметилсульфоксиде с учетом наиболее вероятных равновесий



По величинам этих констант можно судить о состоянии салициловой кислоты в данном растворителе.

Для исследования был использован метод э. д. с. цепей с переносом:



Измерение э. д. с. этих цепей является основой для расчета рН растворов салициловой кислоты в ДМСО. Методика измерений и расчетная формула для вычисления K_1 и K_2

$$\frac{m_{\text{H}^+}^2}{m_0 - m_{\text{H}^+}} = K_1 + \frac{K_1}{K_2} \frac{(m_0 - 2m_{\text{H}^+})^2}{m_0 - m_{\text{H}^+}} \quad (*)$$

приведены в работе [1]. Здесь m_0 — начальная моляльная концентрация кислоты, m_{H^+} — концентрация ионов водорода.

Очистка растворителя и салициловой кислоты производилась по известным из литературы методам [4]. Растворы салициловой кислоты готовились весовым методом с последующим разбавлением. Интервал исследуемых концентраций $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Использовались стеклянные электроды марки ННТ гомельского завода, хлорсеребряные электроды готовились термоэлектролитическим способом [5]. Термостатирование осуществлялось в воздушном термостате при $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Водородная функция стеклянного электрода проверялась в водных и неводных растворах с различной концентрацией ионов водорода путем измерений э. д. с. цепи с водородным электродом.

Концентрационная зависимость э. д. с. цепи (II) растворов салициловой кислоты в диметилсульфоксиде (50 мв/рН) качественно подтверждает отклонение от обычного механизма диссоциации кислот; рН этих растворов определяли, используя известные из литературы буферные растворы [4], а также по значению величины Δ [6], представляющей сочетание жидкостного потенциала и первичного эффекта среды для иона водорода [7]. Значения рН, установленные обоими методами, совпадали в пределах ошибки эксперимента. Экспериментальные данные приведены в таблице.

При определении констант K_1 и K_2 по уравнению (*) принималось, что $\text{pH} = -\lg m_{\text{H}^+}$.

m_0	Е, в	рН
$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,2720	5,45
$2,24 \cdot 10^{-4}$	0,2609	5,28
$8,10 \cdot 10^{-4}$	0,2246	4,70
$2,70 \cdot 10^{-3}$	0,2002	4,27
$5,51 \cdot 10^{-3}$	0,1861	4,05
$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,1720	3,80

Расчет дал следующие значения показателей констант: $\text{p}K = 6,47$ и $\text{p}K_2 = 2,82$; это совпадает с литературными сведениями [8].

Несложные расчеты, использующие найденные значения констант, величины рН и m_0 показывают, что при крайних значениях использованных концентраций равновесный состав системы был таким:

m_0	$[HA]$	$[A^-]$	$[HA_2^-]$
$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
$1,00 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$

Видно, что в изученном интервале концентраций необходимо считаться с наличием в растворе обеих анионных частиц — A^- и HA_2^- , поскольку ни одна из них не доминирует. Поэтому учет двух равновесий, в которых они участвуют, и получение величин K_1 и K_2 путем совокупного расчета — подход в данном случае оправданный.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В. В., Зудочкина А. И., Зайцева Л. П. Исследование диссоциации салициловой кислоты в пропаноле-2 и его смеси с бензолом. — «Журн. физ. химии», 1973, т. 47, № 2, с. 480—483.
2. Александров В. В., Зудочкина А. И., Приступа Л. К. Дослідження дисоціації салицилової кислоти в ацетоні і його сумішах з водою. — «Вісн. Харк. ун-ту. Хімія». Вип. 4, 1973, с. 3—9.
3. Александров В. В., Зудочкина А. И., Перфильев А. В. Исследование диссоциации салициловой кислоты в смеси пропанол-2 (50%) — гексан (50%) методом э. д. с. — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия». Вып. 5, 1974, с. 3—8.
4. Butler J. N. «J. Electroanalyt. Chem.», 1967, vol. 14, p. 89—116.
5. Taniguchi H. and Janz G. J. «J. Electrochem Soc.», 1957, vol. 104, p. 123—125.
6. Александров В. В., Спирина С. В. Использование водных стандартов для определения кислотности растворов в диметилсульфоксиде и его смесях с водой. — «Журн. физ. химии». (В печати).
7. Bates R. G., Paabo M., Robinson R. A. «J. Phys. Chem.», 1963, vol 67, p. 1833.
8. Kolthoff I. M., Chantooni M. K. Bhowmik S. «J. Am. Chem. Soc.», 1968, vol. 90, N 1, p. 123—128.

УДК 541.8; 541.13

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, канд. хим. наук,
А. В. СИВЦОВА

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ДИМЕТИЛАМИНОАЗОБЕНЗОЛА В АЦЕТОНЕ И НЕКОТОРЫХ АЦЕТОНО-ВОДНЫХ СМЕСЯХ

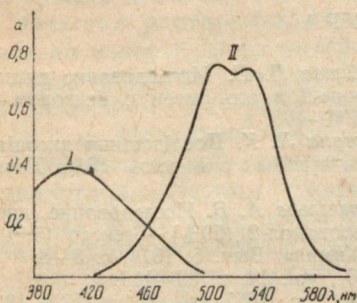
Величина константы диссоциации хлористого водорода в ацетоне и ацетоно-водных смесях, рассчитанная из электрометрических измерений, приведена в ряде работ [1—3].

Целью данной работы является определение константы диссоциации хлористого водорода безбуферным индикаторным методом и сопоставление полученных результатов с литературными данными электрометрических измерений. Такое сопоставление позволяет сделать некоторые заключения о механизме диссоциации хлористого водорода. В растворителях с небольшими и средними значениями диэлектрической проницаемости (ϵ) существуют как свободные ионы, так и ионные пары. Константы, полученные индикаторным методом в таких средах, отличаются

от констант, полученных из электрометрических измерений. Это объясняется тем, что в электрометрических измерениях учитываются только свободные ионы, а индикаторный метод дает учет свободных ионов и ионных пар [4, 5].

Для раздельного определения этих равновесий, очевидно, необходимо использование тех и других методов. В нашей работе измерения и расчет были произведены по безбуферному индикаторному методу В. И. Дуловой [6].

В качестве индикатора нами был использован диметиламиноазобензол (метилвый желтый), который очищали тройной перекристаллизацией из метанола ($t_{пл} = 117^\circ\text{C}$). Ацетон очищали по общепринятой методике [7].



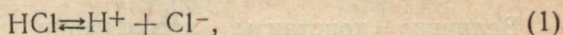
Предельные формы индикатора:
I — основная, II — кислая

концентрацией не выше 0,1 моль/л. Область исследуемых молярных концентраций (с) $\text{HCl } 10^{-2} - 10^{-4}$ моль/л.

Высокое поглощение индикатора позволяет работать в области весьма малых концентраций $10^{-5} - 10^{-7}$ моль/л, поэтому расчет константы диссоциации индикатора производился с допущением равенства коэффициентов активности кислой и основной форм.

Измерения были проведены в абсолютном ацетоне и двух ацетон-водных смесях — 90%, 99% ацетона по весу.

В исследуемых системах учитывались следующие равновесия:



которым соответствуют константы

$$K_{\text{HCl}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]\gamma_{\pm}^2}{c - [\text{H}^+]\gamma_{\pm}}, \quad (3)$$

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+]\gamma_{\pm}[\text{In}]}{[\text{InH}^+]} \cdot \frac{\gamma_{\text{In}}}{\gamma_{\text{InH}^+}}. \quad (4)$$

Исключая $[H^+]_{\pm}$ из общих равенств и обозначив $\frac{[InH^+]}{[In]} = a$, получим

$$K_{HCl} = \frac{K_{In}^2 a^2}{c - K_{In} a}. \quad (5)$$

Варьируя в опыте концентрацию кислоты и оставляя постоянной концентрацию индикатора, получим набор значений a в зависимости от c . В табл. 1 приведены данные одного из измере-

Таблица 1

$C_{HCl} \cdot 10^{-3}$	D	$D/D_{max} = F$	$1 - F$	$a = \frac{F}{1-F}$
0,287	0,129	0,203	0,792	0,260
0,574	0,180	0,250	0,750	0,333
1,148	0,255	0,423	0,577	0,733
2,296	0,335	0,540	0,460	1,177
3,444	0,370	0,596	0,401	1,470
5,100	0,397	0,640	0,360	1,780
11,480	0,448	0,722	0,278	2,560

ний в ацетоно-водной смеси 99% ацетона по весу. Имея соотношение форм a_1 и a_2 (они выбираются близкими к $1: a_1 = 1,2; a_2 = 0,8$), при двух различных концентрациях c_1 и c_2 находим K_{In} :

$$K_{In} = \frac{a_1^2 c_2 - a_2^2 c_1}{a_1 a_2 (a_1 - a_2)}. \quad (6)$$

Зная K_{In} , рассчитываем K_{HCl} при других значениях a и c ($a=1$).

В табл. 2 приведены полученные значения констант для хлористого водорода и метилового желтого в указанных растворителях.

Для сравнения приведены литературные данные по константам диссоциации хлористого водорода из электрометрических измерений [1].

Таблица 2

Растворитель	pK_{HCl}		pK_{In}
	Электрометрический метод [1]	Индикаторный метод	Индикаторный метод
Ацетон ($\epsilon = 19,1$)	4,00	3,20	3,40
Ацетоно-водная смесь (99% ацетона по весу $\epsilon = 21,1$)	—	2,70	2,93
Ацетоно-водная смесь (90% ацетона по весу $\epsilon = 40,0$)	2,47	2,58	2,10

Как видно из табл. 2, значения констант диссоциации из электрометрических измерений несколько ниже полученных нами. Такое соотношение этих величин наблюдается в чистых и смешанных растворителях с низкими и средними значениями диэлектрической проницаемости, так как в индикаторном методе учитываются свободные ионы, и ионные пары. По мере увеличения диэлектрической проницаемости значения констант, найденные этими двумя методами, обычно сближаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 958 с.
2. Александров В. В., Гуляева Л. С. — «Журн. физ. химии», 1959, т. 43, с. 1116—1119.
3. Everett D. H., Pasmussen S. E. J. Chem. Soc., 1954, Aug p. 2812—2815.
4. Barrow G. M., Gerger E. A., J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76 p. 5211—5216.
5. Kolthoff I. M., Bruckenstein S. J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, p. 1—9.
6. Дулова В. И., Вострилова Н. В. — ДАН Уз ССР, 1948, № 12, с. 14—18.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., ИЛ, 1958. 361 с.

УДК 539.171

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук,
ДАНГ ВЬЕТ ХУНГ

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕФРАКЦИИ НЕКОТОРЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Разбавленные растворы представляют особый интерес для рефрактометрических исследований, так как без достаточно надежного концентрационного хода в разбавленных растворах экстраполяция рефракции к нулевой концентрации затруднена.

Кислоты и вода очищены по методике, описанной в [1]. При расчете рефракции в разбавленных растворах необходима повышенная точность измерений показателя преломления и плотность по сравнению с обычными рефрактометрическими измерениями. Для определения показателя преломления использован отечественный интерферометр ИТР-1. Так как прибор не приспособлен к работе в монохроматическом свете, сделана специальная к нему приставка, позволяющая переходить к монохроматическому освещению, проведена калибровка в желтом свете, измерения проводились, как обычно, в белом свете [2]. Для расчета показателя преломления использовали формулу

$$\Delta n = \frac{\Delta N' \lambda}{l},$$

где Δn — разность показателей преломления раствора и растворителя; λ — длина волны желтого дублета натрия; l — длина кюветы; $\Delta N'$ — исправленная на «сбросы» разность хода лучей, выраженная в числе полос для желтой линии натрия:

$$\Delta N' = \Delta N + k,$$

где k — порядок «сброса», равный 0, 1, 2, ... и связанный с различной дисперсией исследуемого раствора и стекла компенсатора. Для определения k строили график зависимости показателей микрометрического винта от концентрации. Зависимость ступенчатая. Появление каждой ступеньки соответствует «сбросу», равному 1. Для контроля измерения проводили в двух кюветах, каждый раз проверяя постоянство отношения чисел полос в кюветах, совпадающее с отношением длин кювет. Недостатком ИТР-1 является отсутствие термостатирования, поэтому измерения проводили при нескольких температурах. Расчет показал, что $\frac{\partial(\Delta n)}{\partial t}$ для водных растворов исследуемых кислот лежит в пределах точности измерений, равной $1 \cdot 10^{-6}$. Все измерения приводились к температуре 20°C .

Для определения плотности использован поплавковый метод [3]. Измерения проводились в термостате, позволяющем поддерживать температуру с точностью $\pm 0,005^\circ\text{C}$, с поплавками, изготовленными из кварца и стекла «пирекс». Для каждого раствора брали три разных поплавка. Расчет плотности проводили по формуле

$$\Delta d = \alpha \Delta t,$$

где Δd — разность плотностей раствора и растворителя; Δt — разность флотационных температур раствора и растворителя; α — изменение плотности поплавка при изменении температуры на 1°C . Точность измерений плотности $1 \cdot 10^{-6}$.

Лоренц-лоренцовская рефракция муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной и валерьяновой кислот в исследуемом интервале концентраций является линейной функцией молярности. Это значительно облегчает получение предельных значений рефракции кислот R_0 . Методом наименьших квадратов получены уравнения зависимостей рефракции R исследованных кислот от молярности m . Коэффициенты уравнений представлены в таблице.

Как видно, наши данные хорошо согласуются с литературными. Из таблицы также следует, что рефракция муравьиной, уксусной, масляной и валерьяновой кислот падает ($b > 0$), а рефракция пропионовой кислоты растет ($b < 0$) с разбавлением.

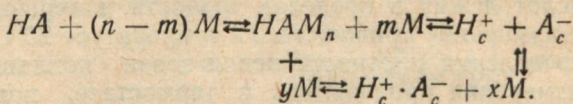
С точки зрения классических представлений [5] рефракционный эффект в растворах электролитов является суммой следующих эффектов:

Кислота	$R = R_0 + bm$		R_0 [4]	K [8]
	R_0	b		
Муравьиная	8,39	2,61	8,40	$1,765 \cdot 10^{-4}$
Уксусная	12,99	0,44	12,99	$1,751 \cdot 10^{-5}$
Пропионовая	17,45	-1,28	—	$1,338 \cdot 10^{-5}$
Масляная	22,11	0,40	—	$1,542 \cdot 10^{-5}$
Валерьяновая	26,70	0,35	—	$1,463 \cdot 10^{-5}$

1) действие катиона на анион и молекулы растворителя, вызывающее уменьшение рефракции;

2) действие аниона на катион и молекулы растворителя, вызывающее увеличение рефракции.

В зависимости от того, какой эффект преобладает, наблюдается падение и возрастание рефракции с разбавлением. Изучаемые нами кислоты слабые, поэтому рефракционный эффект в растворах еще более сложен. Чтобы его понять, рассмотрим схему основных равновесий, имеющих место при ионизации в растворе кислот [6]:



Так как образующиеся при диссоциации кислот анионы большие, легко поляризующиеся, но мало поляризирующие, то должен преобладать эффект катиона (протона), вызывающий уменьшение рефракции с разбавлением. Чем степень ионизации больше, тем заметнее падение рефракции с разбавлением.

Кроме ионизации в рефракционном эффекте исследуемых кислот в водных растворах, вероятно существенную роль будет играть образование продуктов присоединения кислоты — вода за счет водородных связей. Известно, что образование водородных связей или их упрочнение ведет к увеличению рефракции [7]. Следовательно, чем степень ионизации кислоты меньше, тем больше вклад этого эффекта. Сравним полученные нами коэффициенты b с константами ионизации K [8]. (см. таблицу).

Как видно, при переходе от муравьиной кислоты к уксусной, масляной и валериановой b падает, причем наибольшее падение там, где и наибольшее уменьшение силы — при переходе от муравьиной кислоты к уксусной. Коэффициент b меняет знак у самой слабой из изученных кислот — пропионовой. Не исключено, что водородные связи пропионовая кислота — вода наиболее прочные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов Н. А., Хименко М. Т. Концентрационная зависимость рефракции кислот в различных растворителях. 1. Карбоновые кислоты. — «Укр. хим. журн.», 1964, т. 30, с. 1266—1274.
2. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л., «Химия», 1974. 400 с.

3. Шатенштейн А. С. Изотопный анализ воды. М., Изд. АН СССР, 1957. 236 с.
4. Lühdemann R. Zur Konzentrationsabhängigkeit der äquivalenten Refraction einiger Salze und Säuren in wässriger Lösung. — «Z. physik. Chemie», 1935, В 29, р. 133—149.
5. Бродский А. И. Современная теория электролитов. Л., ОНТИ, Госхимиздат, 1934. 255 с.
6. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 958 с.
7. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М., Изд-во Моск. ун-та, 1959, 224 с.
8. Kortüm G., Vogel W., Andrussow K. Dissociation Constants of organic Acids in Aqueous Solution. — «Pure and Appl. Chem.», 1961, vol. 1, p. 190—536(11).

УДК 539.171

М. Т. ХИМЕНКО, канд. хим. наук

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ АНИОНА И СИЛА КИСЛОТЫ

Поляризуемость частиц определяет многие их свойства в растворе и, в частности, способность к ионизации. Измайлов [1] отметил, что чем больше поляризуемость аниона, тем меньше его сродство к протону и тем сильнее кислота. Следует ожидать определенной связи поляризуемости сходных по строению анионов и силы соответствующих кислот. Известно, что поляризуемость галогенид-ионов растет в том же направлении, что и сила галоген-водородных кислот — от фторид-иона к иодид-иону.

Однако данных о поляризуемостях ионов в литературе мало. Кроме того, они, как правило, относятся к ионам сферическим, мало поляризующимся, большей частью построенных по типу инертных газов [2].

Объектом исследования в настоящей работе явились ацетат-ион и его хлорзамещенные (моно-, ди-, трихлорацетат-ионы). Измерены плотности и показатели преломления водных растворов ацетата, моно-, ди-, трихлорацетатов натрия в интервале молярных концентраций 0,05—4. Методика измерений описана в [3]. Поляризуемость анионов α рассчитана по методу Беттхера [4]. Полученные значения приведены в таблице. В ней также представлены рК соответствующих кислот [5] и постоянные Тафта для метильной группы и ее хлорзамещенных [6].

Ион	$\alpha \text{Å}^3$	рК	σ^*
CH_3COO^-	3,88	4,58	0
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	5,71	2,86	1,05
$\text{CHCl}_2\text{COO}^-$	7,92	1,23	1,94
CCl_3COO^-	9,12	0,66	2,65

Зависимость рК уксусной, моно-, ди-, трихлоруксусной кислот от поляризуемости соответствующего аниона линейна. По методу наименьших квадратов (регрессионный анализ [7]) получено уравнение

$$\text{рК} = 7,34 - 0,75 \alpha, S = 0,24,$$

где S — средняя квадратичная ошибка ρ_K . Выборочный коэффициент корреляции [7] для ρ_K и поляризуемости равен — 0,94.

Зависимость поляризуемости анионов от констант Тафта имеет вид

$$\alpha = 3,80 - 2,03 \sigma^*, S = 0,31,$$

где S — средняя квадратичная ошибка поляризуемости. Выборочный коэффициент корреляции поляризуемости и констант Тафта равен 0,997.

Благодаря строгой корреляции поляризуемости и констант Тафта поляризуемость может быть использована вместо последних при изучении свойств представителей различных реакционных серий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 641 с.
2. Справочник химика, т. I. М.—Л., Госхимиздат, 1963. 385 с.
3. Измайлов Н. А., Хименко М. Т. — «Укр. хим. журн.», 1964, т. 30, с. 1266.
4. Böttcher C. J. F. Theory of Electric Polarisation. Elsevier, Amsterdam—London—New-York, 1952.
5. Kortüm G., Vogel W., Andrussow K. — Purre and Appl. Chem., 1961, 1, p. 190.
6. Справочник химика, т. 3. М., «Химия», 1964. 955 с.
7. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969. 175 с.

УДК 539,171

А. П. КЕРН,

Е. Ф. ИВАНОВА, канд. хим. наук

КАЖУЩИЕСЯ МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ

n-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ ВОДА—ЭТАНОЛ ПРИ 25°C

В последнее время заметно возрос интерес к исследованию объемных свойств растворов электролитов в неводных и смешанных растворителях. Так как кажущийся молярный объем растворенного вещества характеризует не только свойство самого растворенного вещества, но и те изменения, которые претерпевает растворитель под влиянием ионов [1], то представляет интерес изучение кажущегося молярного объема Φ_v по всему составу растворителя вода—этанол.

Исследованы концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов *n*-толуолсульфокислоты в воде, этаноле и его смесях с водой.

Кажущиеся молярные объемы исследуемой кислоты в интервале концентраций 0,04—0,52 *мол/л* рассчитывали по формуле

$$\Phi_v = \left(\frac{1000(d_0 - d)}{cd_0} - \frac{M}{d_0} \right), \quad (1)$$

Зависимость плотности растворов (d г/см³) от концентрации кислоты (C мол/л)

Содержание этанола, мол %					
0	5	10	20	30	50
0	0,97775	0	0	0	0
0,0412	0,97948	0,0099	0,0129	0,90442	0,0139
0,0632	0,97836	0,0168	0,0274	0,90561	0,85984
0,0780	0,97854	0,0230	0,0367	0,90680	0,86033
0,1278	0,97917	0,0287	0,0424	0,93504	0,86081
0,2158	0,98026	0,0463	0,0582	0,93617	0,86514
0,3141	0,98127	0,0631	0,0914	0,93813	0,87110
0,4250	0,98327	0,0834	0,1511	0,94084	0,87536
0,5368	0,98689	0,2915	0,1619	0,91376	0,87536
0,5525	0,99120	0,4346	0,1796	0,91616	0,88035
0,70360	0,99727	0,5047	0,3735	0,91816	0,89194
0,9295	1,00~70	—	0,4304	0,9~710	—
1,1465	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 1

Содержание этанола, мол. %									
74		87		94		99,3		100	
0	0,81849	0	0,80100	0	0,79244	0	0,78620	0	0,78506
0,0149	0,81939	0,0103	0,80171	0,0181	0,794 ₆	0,0148	0,78788	0,0328	0,78780
0,0248	0,82185	0,0348	0,80435	0,0484	0,79503	0,0317	0,78884	0,9916	0,79302
0,0577	0,82396	0,0813	0,80834	0,0996	0,8012 ₁	0,0752	0,79279	0,1218	0,79594
0,0842	0,82578	0,1255	0,81100	0,1 ₆₁	0,80702	0,1175	0,79655	0,1515	0,79785
0,1122	0,82748	0,1573	0,81393	0,2259	0,81187	0,1925	0,80260	0,174 ₄	0,80077
0,1256	0,82895	0,2049	0,81700	0,3114	0,81899	0,23 ₅	0,8057	0,2134	0,80256
0,1598	0,83120	0,2600	0,82140	0,3492	0,82189	0,2645	0,80900	0,3063	0,81061
0,2009	0,83348	0,3347	0,82727	0,4677	0,83181	0,3515	0,81580	0,3996	0,81859
0,4103	0,84702	0,4154	0,83389	—	—	0,4362	0,82243	0,5193	0,82809
0,4292	0,85438	0,4814	0,83874	—	—	—	—	—	—

Таблица 2
 Кажущиеся молярные объемы n -толуолсульфокислоты в растворах спирт—вода при 25° С

$C,$ mol/l	Содержание этанола, мол. %										
	0	5	10	20	30	50	74	87	94	99,3	100
0,04	120,50	122,21	123,93	125,15	116,52	109,58	103,89	87,89	84,20	81,66	81,94
0,08	120,89	121,85	123,78	124,81	116,23	109,40	103,82	87,80	83,95	81,62	81,78
0,12	121,20	121,56	123,66	124,60	116,00	109,26	103,76	87,73	83,93	81,58	81,64
0,16	121,40	121,33	123,56	124,42	115,80	109,15	103,69	87,68	83,83	81,54	81,45
0,20	121,65	121,19	123,46	124,27	115,62	109,04	103,63	87,62	83,76	81,50	81,42
0,24	1216,83	120,93	123,39	124,12	115,47	108,95	103,56	87,58	83,69	81,46	81,38
0,28	122,00	120,76	123,31	124,00	115,33	108,86	103,50	87,54	83,62	81,42	81,30
0,32	122,18	120,59	123,25	123,87	115,20	108,78	103,44	87,50	83,56	81,38	81,23
0,36	122,34	120,44	123,18	123,76	115,08	108,72	103,37	87,46	83,51	81,37	81,17
0,40	122,48	120,30	123,12	123,65	114,96	108,65	103,31	87,43	83,45	81,37	81,11
0,44	122,62	120,16	123,06	123,55	114,86	108,58	103,25	87,40	83,40	81,34	81,05
0,48	122,76	120,06	123,00	123,45	114,74	108,51	103,20	87,37	83,35	81,32	80,99
0,52	122,90	119,90	122,95	123,35	114,63	108,45	103,18	87,33	83,30	81,30	80,93
Φ_0	119,6	123,10	124,30	125,75	117,25	110,00	103,95	88,10	84,50	81,80	82,32
K	4,576	-4,437	-1,872	-3,328	-3,633	-2,149	-1,040	-1,67	-1,664	-0,693	-1,927

где c — молярная концентрация изучаемой кислоты; d , d_0 — плотность растворов и чистого растворителя; M — молекулярная масса кислоты.

Методика приготовления реактивов и растворов приведена в работах [2—3].

Плотность растворов определяли пикнометрическим методом при температуре $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ с точностью $5-7 \cdot 10^{-5}$.

Экспериментальные данные представлены в табл. 1. Полученные значения плотности растворов n -толуолсульфокислоты в воде совпадают с литературными [4].

По экспериментальным данным рассчитали кажущиеся молярные объемы, которые приведены в табл. 2. Расчет производили на ЭВМ М-222.

Зависимость Φ_v от $\sqrt{C}$ имеет линейный характер и описывается уравнением Мессона

$$\Phi_v = \Phi_0 + K\sqrt{C}, \quad (2)$$

где Φ_0 — предельное значение кажущегося молярного объема; K — постоянная величина, определяемая свойствами вещества и растворителя. Коэффициенты формулы Мессона представлены в табл. 2.

Кажущиеся молярные объемы исследуемой кислоты в спирте меньше, чем в воде. Зависимость Φ_0 от состава растворителя имеет точки перегиба при 10—20 и 74—87 мол. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, т. е. в областях, где претерпевают наибольшие изменения интегральные энтальпии растворения n -толуолсульфокислоты [2—3]. Вероятно, это связано с особенностью структуры растворителей в указанных областях и с различным качественным и количественным составом сольватов.

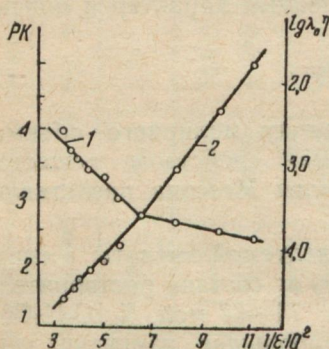
ЛИТЕРАТУРА

1. Барон Н. М. Кажущиеся молярные объемы NaBr в системе $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$. — «Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета», 1957, т. 37, с. 10—18.
2. Керн А. П., Иванова Е. Ф. Колориметрическое исследование растворения n -толуолсульфокислоты в смесях этанола с водой при 25°C . — «Вестн. Харьк. ун-та. Химия». Вып. 5, 1974, с. 83—85.
3. Керн А. П., Иванова Е. Ф. Термохимическое исследование n -толуолсульфокислоты в смесях вода — этанол. — «Журн. физ. химии», 1974, 7, с. 501—503.
4. Oscar D. Bonner, Ralph W. Gable. Partial molar volumes of p -toluenesulfonic acid, sodium p -toluenesulfonate, iodic acid, and sodium iodate in aqueous solutions at 25°C . — «J. chem. and Eng. Data», 1970, vol. 15, N 4, p. 499—501.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ХЛОРИСТОГО ЛИТИЯ В СМЕСЯХ МЕТИЛОВОГО И ДЕЦИЛОВОГО СПИРТОВ ПРИ 25°C

Ранее [1—4] были изучены растворы иодистого натрия в смесях спиртов и показано, что их свойства (E° , pK , $\lg \gamma_0$, $\sum A_x$) в зависимости от $1/\epsilon$ или от состава изменяются нелинейно.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования электропроводности растворов хлористого лития в десяти смесях метилового и децилового спиртов при температуре $25 \pm 0,02^\circ\text{C}$. Очистка растворителей проводилась, как указано в [1]. Хлористый литий был квалификации «особо чистый». Для приготовления растворов навеску соли растворяли в определенном объеме смешанного растворителя при 25°C , а затем путем разбавления доводили до необходимой концентрации. Измерение электропроводности растворов хлористого лития проводилось в интервале концентраций $0,02$ — $0,00003$ моль/л. Электропроводность измеряли компенсационным методом [4]. Диэлектрические проницаемости и плотности смесей взяты из [1], а вязкости из [2].



Зависимость pK (2) и $\lg \lambda_0 \eta_0$ (1) от $1/\epsilon$ для растворов хлористого лития в смесях метилового и децилового спиртов.

Расчеты предельных эквивалентных электропроводностей (λ_0) и констант диссоциации хлористого лития производили по методу Шедловского [5]. Результаты расчета представлены в таблице.

На рисунке приведена зависимость pK и произведения Писаржевского-Вальдена от $1/\epsilon$ смешанного растворителя. Как видно из рисунка, эти зависимости нелинейны, в области диэлектрических проницаемостей (примерно 15) имеется излом. Эти зависимости оказываются нелинейными и в зависимости от состава смешанного растворителя (излом соответствует соотношению метанола к деканолу 2 : 1).

Кривая зависимости $\lg \lambda_0 \eta_0$ — $1/\epsilon$ состоит из двух линейных участков, для которых соблюдается экспоненциальная зависимость $\lambda_0 \eta_0$ от $1/\epsilon$, предложенная А. М. Шкодиным [6]. Нелинейность в изменении свойств (pK , $\lg \lambda_0 \eta_0$) растворов хлористо-

№ смеси	Состав смешанного растворителя		ϵ	λ_0 см ² /ом·г-экв	pK
	Вес. % CH ₃ OH	Мол. доли CH ₃ OH			
1	90	0,98	30,0	74,6	1,44
2	80	0,95	27,0	64,2	1,61
3	70	0,92	25,1	55,8	1,76
4	60	0,88	22,5	46,5	1,88
5	50	0,83	19,9	37,7	2,04
6	40	0,77	17,7	28,5	2,32
7	30	0,68	15,3	20,0	2,75
8	20	0,55	12,7	13,3	3,45
9	10	0,35	10,4	8,1	4,33
10	5	0,21	9,0	6,0	5,02

го лития в зависимости от $1/\epsilon$ или от состава смешанного растворителя, компоненты которого имеют одну химическую природу, характерна не только для растворов иодистого натрия [2, 3]. Это указывает на то, что свойства растворов электролитов определяются не только диэлектрической проницаемостью растворителя и его химической природой, но и особенностями структуры компонентов смешанного растворителя и изменением ее с изменением состава, а электролиты являются индикаторами этих изменений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкодин А. М., Вьюнник И. Н., Бутенко Н. О. Исследование термодинамических свойств растворов иодистого натрия в смесях метилового и децилового спиртов методом э. д. с. — «Укр. хим. журн.», 1970, т. 36, с. 570—575.
2. Электропроводность солей в алифатических спиртах и в смесях спиртов. — Труды II Всесоюзн. конф. по теории растворов. Теория растворов. Алма-Ата, 1971, с. 168—174. Авт.: Л. П. Садовнича, С. Г. Росенко, А. М. Шкодин, И. А. Сергеева.
3. Сергеева І. О., Ткаченко Т. О., Шкодин О. М. Дослідження електропровідності розчинів йодистого натрію в сумішах метанолу і гептанолу. — «Вісн. Харк. ун-ту. Хімія». Вип. 3, 1972, с. 24—26.
4. Шкодин А. М., Садовнича Л. П. Кислотно-основные равновесия в уксусной кислоте. — «Журн. физ. химии», 1962, т. 36, с. 1826—1829.
5. Shedlovsky T. — J. Franklin, vol 225, 739, 1938.
6. Шкодин А. М. О влиянии растворителей на предельную подвижность ионов. — «Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология», 1961, т. 4, с. 941—942.

А. В. ПОПОВ,
И. А. СЕРГЕЕВА, канд. хим. наук,
Н. Д. ВОЛКОВА, канд. хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ИЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В основе всех существующих методов расчета констант диссоциации и предельных эквивалентных электропроводностей на основе кондуктометрических данных лежит графическая экстраполяция с применением тех или иных экстраполяционных уравнений. Для электролитов средней силы широко применяются методы Фуосса-Крауса и Шидловского. Как указывают авторы [1], эти методы идентичны, если $K_{\text{дис}} < 10^{-3}$, при $10^{-3} \leq K \leq 1$ предпочтительнее метод Шидловского. Для случая, когда часть растворенного электролита, находящаяся в виде ионных пар, мала, используется метод Фуосса-Онзагера [2]. Этот метод, применяемый при диэлектрических проницаемостях (ϵ) выше 15 и при концентрации не выше 0,003 N, очень трудоемкий.

Чтобы обнаружить преимущество одного из указанных методов расчета λ_0 и pK для электролитов в неводных средах, сопоставлено большое количество расчетных величин, полученных методами Фуосса-Крауса, Шидловского и Фуосса-Онзагера. Значения λ_0 и pK для различных электролитов в неводных и смешанных растворителях приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Значения предельных эквивалентных электропроводностей
и констант диссоциации в этиловом спирте ($\epsilon=24,3$) при 25° С

Электролит	По Шидловскому		По Фуоссу-Онзагеру		По Фуоссу-Краусу	
	λ_0	pK	λ_0	pK	λ_0	pK
LiCl	39,1	1,81	39,2	1,82	39,1	1,52
LiNO ₃	42,8	1,82	42,9	1,83	42,7	1,52
LiClO ₄	48,6	1,68	48,7	1,71	48,6	1,12
LiJ	43,5	1,53	43,5	1,53	43,4	1,32
NaJ	47,2	1,72	43,3	1,73	47,1	1,42
KJ	50,4	1,80	50,5	1,81	50,4	1,73
RbJ	51,4	1,91	51,4	1,91	51,4	1,90
Салицилат лития	36,0	2,39	36,2	2,41	36,1	2,30

Как видно из таблиц, значения λ_0 дают хорошо совпадающие результаты во всех трех случаях. В отношении pK лучшая согласованность между методами Шидловского и Фуосса-Онзагера.

Анализируя уравнение Фуосса-Онзагера, можно увидеть, что в метиловом, этиловом, пропиловом спиртах, а также в смесях

Таблица 2

Предельные эквивалентные электропроводности и константы диссоциации в некоторых смесях метанол—деканол при 25° С

Электролит	ϵ	По Шидловскому		По Фуоссу—Онзагера	
		λ_0	ρK	λ_0	ρK
NaJ	27,4	81,7	1,64	82,3	1,64
	15,3	22,5	2,70	22,4	2,67
CsJ	30,0	106,7	1,82	107,7	1,83
	27,4	90,9	1,96	91,3	1,96
	25,1	78,1	1,99	78,2	1,90
	19,9	52,9	2,42	52,4	2,38

Таблица 3

LiNO ₃		LiJ		LiCl		NaJ		KJ	
<i>Eca lg ca</i>	<i>Ica</i>	<i>Eca lg ca</i>	<i>Ica</i>	<i>Eca lg ca</i>	<i>Ica</i>	<i>Eca lg ca</i>	<i>Ica</i>	<i>Eca lg ca</i>	<i>Ica</i>
—0,48	0,48	—0,25	0,25	—0,30	0,29	—0,30	0,31	—0,46	0,46
—0,82	0,88	—0,44	0,48	—0,52	0,55	—0,54	0,60	—0,84	0,91
—1,39	1,59	—0,78	0,82	—0,90	1,02	—0,92	1,10	—1,52	1,71
—2,28	2,54	—1,32	1,62	—1,45	1,67	—1,52	1,86	—1,92	2,28
—2,79	2,99	—1,71	1,98	—1,95	2,40	—2,08	2,72	—2,72	3,49

спиртов члены *Eca lg ca* и *Ica* имеют близкие по величине и противоположные по знаку значения. В табл. 3 приведены эти величины.

Подобные сопоставления произведены в метиловом (32.65) и пропиловом спиртах и в смесях метилового и децилового спиртов.

Члены *Eca lg ca* и *Ica* компенсируют друг друга и тогда сложное уравнение Фуосса—Онзагера превращается в предельное уравнение Онзагера, на котором основан метод Шидловского.

Таким образом, следует отдать предпочтение методу Шидловского, который дает такую же точность в определении расчетных величин, как и метод Фуосса—Онзагера, но менее громоздкий в вычислениях. Поэтому в нашей лаборатории уже на протяжении нескольких лет при определении λ_0 и ρK используют метод Шидловского.

Экспериментальные данные по электропроводности использованы для расчета параметра «а» (табл. 4, 5).

Величины «а», рассчитанные по уравнению Бьеррума, проходят через минимум в области ϵ (14—20). Значения «а», рассчитанные по уравнению Сухотина, возрастают с увеличением

Таблица 4

Значения параметра «а», рассчитанные по уравнениям Бьеррума [1] и Сухотина [2]

Спирт	ϵ	LiBr		LiNO ₃		LiClO ₄		Пикрат лития		Салицилат лития		Ацетат лития	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Метилловый	32,65	5,7	2,3	5,2	2,3	5,5	2,3	4,4	1,8	4,2	1,7	4,1	1,7
Этиловый	24,3	4,9	2,7	4,8	2,7	5,6	2,8	3,9	2,7	3,8	2,2	3,8	2,1
Пропиловый	20,1	3,9	2,8	3,7	2,8	3,7	2,8	4,3	2,9	3,8	2,2	3,9	2,1
Бутиловый	17,1	3,4	2,9	3,3	2,9	3,7	3,1	3,6	3,1	3,6	2,4	3,8	2,3
Амиловый	13,9	3,9	3,3	3,7	3,3	3,9	3,5	3,9	3,4	3,5	2,7	3,7	2,6
Гексиловый	12,5	4,0	3,4	3,9	3,4	4,1	3,5	3,9	3,5	4,0	2,8	3,8	2,8
Гептиловый	11,2	4,6	3,6	4,2	3,5	4,2	3,7	4,4	3,7	4,2	3,0	4,2	3,0
Октиловый	9,85	5,1	3,9	4,7	4,0	4,7	4,0	4,6	4,2	4,7	3,4		
Нониловый	8,55	4,6	4,4	5,3	4,4	5,4	4,3	5,9	4,7				
Дециловый	7,7					5,9	4,8						

Таблица 5

Значения параметра «а», рассчитанные по Сухотину для смесей на основе ацетона

ϵ	Ацетон-хлороформ			Ацетон-диоксан		Ацетон-гексан		
	LiClO ₄	NaClO ₄	KClO ₄	NaClO ₄		ϵ	NaClO ₄	NaJ
	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	ϵ	<i>a</i>		<i>a</i>	<i>a</i>
20,7	2,9	2,8	2,6	20,7	3,0	19,1	2,9	2,9
19,3	3,7	3,0	2,9	19,7	2,9	17,8	3,1	3,1
19,0	3,5	3,1	2,9	18,8	3,0	15,2	3,3	3,5
18,3	3,3	3,0	2,9	17,0	3,1	12,9	3,6	3,6
17,6	3,5	3,2	3,1	15,1	3,4	10,8	4,0	3,6
16,9	3,6	3,3		13,4	3,5	8,64	4,8	4,5
16,0	3,5	3,4		11,4	3,8	6,77		5,2
14,7	3,9	3,5		10,0	4,0	5,51		5,7
12,3	4,3	4,0						
11,5	4,0	4,0						
8,4	4,7							

молекулярного веса спирта. В метиловом спирте для LiClO₄ и солей органических кислот параметр «а» представляет величину, меньшую суммы кристаллографических радиусов, что указывает на нереальность этой величины.

Как показывают данные табл. 5, межионные расстояния при $\epsilon \approx 30,0$ —20,0 меньше суммы кристаллографических радиусов, что физически нереально. В отношении метода расчета параметра «а» трудно отдать предпочтение какому-либо из методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuoss R. M., Schedlovsky T. — «J. Am. Chem. Soc.», 1949, vol. 71, p. 1496—1499.
2. Fuoss R. M. — «J. Am. Chem. Soc.», 1959, vol. 81, p. 2270—2274.

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ

Анализ экспериментальных данных о суммарных энтальпиях гидратации ионов приводит к весьма интересным результатам. Оказывается, что ΔH_{p-p} , т. е. изменение энтальпии образования ионов в растворе при бесконечном разведении, для солей одно-валентного типа является величиной постоянной, не зависящей от природы иона и численно приблизительно равной удвоенной величине энтальпии испарения растворителя для 1—1-валентных электролитов, утроенной для 2—1-валентных электролитов и т. д., т. е.

$$\sum_n^i \Delta H_{p-p}^i \approx n \Delta H_{исп}, \quad (1)$$

где n — число ионов электролита. Получается, таким образом, что энтальпия образования иона в растворе определяется энтальпией образования вакансий (полостей) в растворителе.

Изложенное позволяет по новому подойти к расчету энтальпий гидратации ионов. Для катионов

$$\Delta H_c^+ = \Delta H_{исп} - \Delta H_r^+, \quad (2)$$

где ΔH_c^+ — энтальпия гидратации; $\Delta H_{исп}$ — энтальпия испарения растворителя; ΔH_r^+ — энтальпия образования газообразных ионов из простых веществ.

Для анионов

$$\Delta H_c^- = \Delta H_{исп} - |\Delta H_r^-|; \quad (3)$$

для электролита —

$$\sum_n^i \Delta H_c^i = \sum_n^i \Delta H_r^i - n \Delta H_{исп}. \quad (4)$$

К указанным зависимостям можно прийти иным путем. При внесении иона в состоянии газа в растворитель происходит гидратация иона, сопровождающаяся потерей энергии ионом. Процессу гидратации противодействует межмолекулярное взаимодействие растворителя. На каком-то расстоянии от центра иона энергия ион-дипольного взаимодействия будет равна энергии диполь-дипольного взаимодействия, иными словами, в условиях равновесия энергия гидратированного иона в бесконечно разбавленном растворе равна энергии межмолекулярного взаимодействия (предел гидратации).

Мерой межмолекулярного взаимодействия в жидкостях является изменение внутренней энергии. Разорвем межмолеку-

лярные связи испарением жидкости (или расширением) при постоянных давлениях и температуре. Тогда

$$\Delta U = \Delta H_{\text{исп}} - p\Delta V,$$

где ΔU — изменение внутренней энергии; $p\Delta V$ — работа расширения жидкости до давления и объема насыщенного пара.

При внесении стехиометрической смеси ионного газа в растворитель происходит сжатие газа до объема жидкости, т. е. совершается работа $p_1\Delta V_1$. Так как $p\Delta V = -p_1\Delta V_1$, то $\Delta H_{\text{исп}} \approx \Delta U = \Delta H_{p-p}$. Для моля электролита получим выражение (4).

По уравнениям (2) и (3) нами были рассчитаны энтальпии гидратации ряда ионов при 25°C. Для расчетов энтальпии образования ионов из простых веществ в газовом состоянии взяты из [1], энтальпия испарения воды $\Delta H_{\text{исп}} = 10,5$ ккал/моль [2]. Полученные результаты для некоторых ионов приведены в табл. 1. Они, естественно, несравнимы с рассчитанными по уравнению.

$$\Delta H_c^i = \Delta H_r^i - (\Delta H_{aq}^i + 102,5n),$$

так как последние получены на основании допущения $\Delta H_{Cs^+}^c = \Delta H_c^{i-}$ и $\Delta H_c^{n+} = 265$ ккал/г-ион [3].

Таблица 1

Энтальпии гидратации ионов при 298° К, ΔH_c^i в ккал/г-ион

Ион	ΔH_r^i	$-\Delta H_c^i$	Ион	ΔH_r^i	$-\Delta H_c^i$
Li ⁺	164,2	153,7	Ba ²⁺	392,6	382,1
Na ⁺	145,9	135,4	Be ²⁺	712,8	702,3
K ⁺	123,0	112,5	Ca ²⁺	456,9	446,4
Rb ⁺	117,4	106,9	Mg ²⁺	558,2	547,7
Cs ⁺	109,9	99,4	F ⁻	-74,9	64,4
—	—	—	Cl ⁻	-55,8	45,3
—	—	—	Br ⁻	-52,3	41,8
—	—	—	I ⁻	-46,6	35,8

В табл. 2 даны суммарные величины, рассчитанные нами по уравнению (4), и экспериментальные (термохимические) результаты. Как видно из таблицы, суммарные энтальпии гидратации как для 1—1-валентных, так и для 2—1-валентных электролитов хорошо совпадают. Расхождения между нашими результатами и литературными в большинстве случаев не превышают расхождений между термохимическими данными различных авторов (см. колонки 2, 3, 4, 5) и не превышают точности исходных данных (теплоты образования ионов в газовом состоянии).

Таблица 2

Суммарные энтальпии гидратации при 298° К, $-\Delta H_c^\pm$, ккал/моль

Электролит	[2]	[5]	[6]	[7]	Наши		Электролит	[2]	[5]	[6]	Наши	
					$\Delta H_c^\pm$	Рас- хож- ден. с [2] %					$\Delta H_c^\pm$	Рас- хож- ден. с [2] в %
LiF	243	248,5	—	245,4	218,1	—10,7	BaF ₂	552	—	—	530,1	—9,6
NaF	217	221,1	—	217,9	199,8	— 8,5	BaCl ₂	488	—	—	472,7	—3,4
KF	197,9	201,0	—	197,9	176,9	—12,0	BaI ₂	454	—	—	453,7	—0,1
RbF	191	195,1	—	192,0	171,3	—12,6	BeF ₂	826	—	—	831,1	+0,5
CsF	184	189,3	—	186,2	163,8	—12,0	BeCl ₂	788	—	—	792,9	+0,6
LiCl	210	214,9	204	220,3	199,0	— 5,4	BeBr ₂	753	—	—	785,9	+4,2
NaCl	184	187,5	215,6	182,8	180,7	— 2,0	BeI ₂	735	—	—	773,9	+4,9
KCl	165	167,4	200,2	162,8	157,8	— 4,6	CaF ₂	618	—	—	575,2	—7,4
RbCl	158	161,5	167	156,9	152,2	— 4,0	CaCl ₂	554	—	—	537,0	—3,2
CsCl	150	155,7	159	151,2	144,7	— 3,6	CaI ₂	520	—	—	518,0	—0,2
LiBr	203	207,5	190	203,5	195,5	— 3,8	MgF ₂	699	—	—	676,5	—3,3
NaBr	177	180,1	193,8	176	177,1	0	MgCl ₂	635	—	—	638,3	+0,4
KBr	157	160,0	182,7	156	154,3	— 1,7	MgI ₂	601	—	—	619,3	+2,9
RbBr	151	153,1	157	150,1	148,7	— 1,5	—	—	—	—	—	—
CsBr	143	148,3	150	144,3	141,2	— 1,3	—	—	—	—	—	—
LiI	194	197,9	176	192,8	189,8	— 2,2	—	—	—	—	—	—
NaI	168	170,5	179,4	165,3	171,5	+ 2,0	—	—	—	—	—	—
KI	147	150,3	—	145,3	148,6	+ 1,0	—	—	—	—	—	—
RbI	142	144,5	107	139,4	143,0	+ 0,7	—	—	—	—	—	—
CsI	134	138,6	141	133,6	135,5	+ 1,0	—	—	—	—	—	—

Исключение составляют фториды металлов и отчасти соли лития. На плохое совпадение рассчитанных и экспериментальных данных для Li⁺ и F[—] указывалось и ранее [3, стр. 80—82]. Вероятнее всего это связано с неточностью данных об энтальпиях образования этих ионов в газовой фазе.

Кислоты, гидроокиси металлов и электролиты с многоатомными ионами требуют отдельного рассмотрения.

Таким образом, в работе предложен новый метод расчета энтальпии химической гидратации ионов, дающий хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Из приведенного вытекает, что: 1) вклад катионов в общую энтальпию гидратаций гораздо больше вклада анионов (в соответствии с соотношением энтальпий образования ионов в газовой фазе); это находится в согласии с широко распространенным в литературе мнением о предпочтительной гидратации катионов; 2) для разделения экспериментальных суммарных энтальпий гидратации на ионные доли удобны электролиты, энтальпии образования ионов которых в газовом состоянии равны между собой. Но это трудно реализуемый путь, так как $\Delta H_r^\pm \neq$

$\neq \Delta H_{\Gamma}^{-}$. Разделение экспериментальных суммарных энтальпий сольватации в любом случае с учетом вклада катионов и анионов можно выполнить по уравнениям:

$$\Delta H_{\text{с}}^{+} = \Delta H_{\text{с}}^{\pm} - |\Delta H_{\Gamma}^{-}| + \Delta H_{\text{исп}};$$

$$\Delta H_{\text{с}}^{-} = \Delta H_{\text{с}}^{+} - \Delta H_{\Gamma}^{+} + \Delta H_{\text{исп}}. \quad (5)$$

ЛИТЕРАТУРА

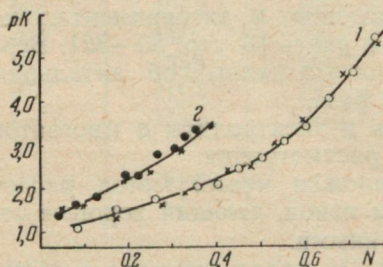
1. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968. 471 с.
2. Справочник химика, т. 1, М.—Л., Госхимиздат, 1963. 1070 с.
3. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., «Химия», 1968. 350 с.
4. Воробьев А. Ф. Вопросы термохимии водных растворов электролитов. «Современные проблемы физической химии». (Сборник статей), т. 6, стр. 165, изд-во МГУ, 1972. 400 с.
5. Falkenhagen H. Theorie der Elektrolyte. S. Hirzel Verlag Leipzig, 1971. 558 s.
6. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах., стр. 133, Л., «Химия», 1973. 302 с.

УДК 541.13

Н. К. ЛЕВИЦКАЯ, канд. хим. наук,
Л. И. ТКАЧЕНКО, канд. хим. наук,
А. М. ШКОДИН, д-р хим. наук

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОМПОНЕНТОВ СМЕШАННОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКУЮ ДИССОЦИАЦИЮ ИОДИДА ЦЕЗИЯ

Продолжая исследования свойств растворов электролитов в бинарных смесях [1], мы измеряли электропроводности растворов CsJ в изодиелектрических смесях диметилформамид — четыреххлористый углерод и метанол — четыреххлористый углерод. Методика работы описана в предыдущих сообщениях [1]. Полученные результаты представлены в таблице.



Зависимость рК от состава растворителя N для CsJ в смесях: $\circ$ — диметилформамид с диоксаном, $\times$ — диметилформамид с четыреххлористым углеродом; $\bullet$ — метанола с диоксаном; $*$ — метанола с четыреххлористым углеродом.

Смеси диметилформамида с четыреххлористым углеродом обладают большей диссоциирующей силой, чем соответствующие изодиелектрические смеси метанол — четыреххлористый углерод. Зависимость рК для CsJ от обрат-

ной диэлектрической проницаемости носит нелинейный характер.

Состав и свойства смесей диметилформамид — четыреххлористый углерод и метанол — четыреххлористый углерод и свойства растворов CsJ в этих смесях

ε	(CH ₃) ₂ NCHO + CCl ₄				CH ₃ OH + CCl ₄			
	N _{CCl₄}	η, спз	λ ₀	pK	N _{CCl₄}	η, спз	λ ₀	pK
32,6	0,169	0,885	78,2	1,34				
29,4	0,275	0,919	69,9	1,62	0,048	0,590	109,3	1,55
26,6	0,327	0,934	67,3	1,87	0,093	0,633	98,7	1,63
21,2	0,436	0,953	60,3	2,42	0,194	0,711	84,2	2,17
18,7	0,470	0,956	58,8	2,51	0,250	0,745	78,9	2,38
15,9	0,530	0,957	54,4	3,00	0,318	0,780	73,8	2,83
13,1	0,600	0,995	47,8	3,56	0,390	0,814	69,1	3,40
10,3	0,690	0,949	40,1	4,59				
7,9	0,770	0,940	35,7	5,32				

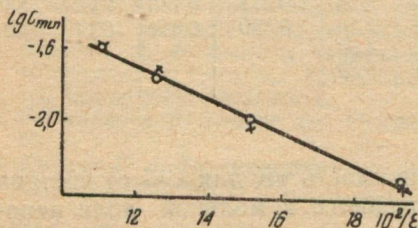
На рисунке представлена зависимость pK для CsJ от состава смешанного растворителя, выраженного в мольной доле неполярного компонента. На графике также приводятся значения pK для CsJ в системах диметилформамид — диоксан [2] и метанол — диоксан [3]. Как показывает рисунок, изотермы pK — состав практически совпадают как для смесей диметилформамида (кривая 1), так и для смесей метанола (кривая 2) с четыреххлористым углеродом и диоксаном. Это указывает на то, что в изученных бинарных системах диссоциация CsJ не зависит от природы неполярного компонента, а определяется природой и количеством полярного компонента смеси. По всей вероятности, ионы электролита избирательно сольватированы полярными молекулами смешанного растворителя. Причиной уменьшения диссоциации CsJ при переходе от смесей диметилформамида к изомольным смесям метанола является уменьшение энергии сольватации ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левицкая Н. К., Ткаченко Л. И., Шкодин А. М. Исследование электропроводности растворов иодистого натрия в изодиэлектрических смесях спиртов с неполярным компонентом. — «Электрохимия», 1971, т. 7, вып. 6, с. 877—879.
2. Шкодин А. М., Левицкая Н. К., Никитская Е. П. Исследование электропроводности растворов иодистого натрия и иодистого цезия в смесях диметилформамида и диоксана. — «Электрохимия», 1969, т. 5, вып. 6, с. 705—707.
3. Шкодин А. М., Левицкая Н. К. Электропроводность и вязкость растворов иодистого натрия в смесях метанола и диоксана. — «Укр. хим. журн.», 1968, т. 34, вып. 4, с. 330—333.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ИОДИСТОГО ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В ИЗОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СМЕСЯХ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Работа является продолжением исследования аномальной электропроводности в изодиэлектрических смесях неводных растворов [1]. Проведено измерение электропроводности $(C_4H_9)_4NJ$ в изодиэлектрических смесях этанола с диоксаном



Зависимость $\lg C_{min}$ от $1/\epsilon$ для $(C_4H_9)_4NJ$ в смесях: О — этанола с диоксаном, Х — этанола с четыреххлористым углеродом.

и этанола с четыреххлористым углеродом в пределах диэлектрических проницаемостей ϵ от 9,0 до 5,2. Методика измерения была такой же, как и в [2]. Состав и свойства смесей, концентрация электролита в точке минимума электропроводности C_{min} и минимальная электропроводность λ_{min} представлены в таблице.

С понижением диэлектрической проницаемости концентрация $(C_4H_9)_4NJ$ в точке минимума электропроводности уменьшается, при этом (см. рисунок), соблюдается экспоненциальная зависимость C_{min} от $1/\epsilon$ [3].

Состав и свойства смесей этанол-диоксан и этанол-четырёххлористый углерод и концентрация $(C_4H_9)_4NJ$ в точке минимума электропроводности и минимальная электропроводность

ϵ	$C_2H_5OH + C_4H_8O_2$				$C_2H_5OH + CCl_4$			
	C_2H_5OH вес. %	η , спз	C_{min} моль/л	λ_{min}	C_2H_5OH вес. %	η , спз	C_{min} моль/л	λ_{min}
9,0	40,9	0,843	0,0251	3,98	24,8	0,978	0,0250	2,04
7,9	36,4	0,850	0,0178	2,51	22,2	0,960	0,0182	1,48
6,6	30,5	0,865	0,0096	1,41	17,6	0,937	0,0091	0,832
5,2	23,0	0,900	0,0048	0,355	13,2	0,918	0,0044	0,331

Как показывают данные, минимумы электропроводности для растворов $(C_4H_9)_4NJ$ в изодиэлектрических смесях этанола с диоксаном и этанола с четыреххлористым углеродом наблюдаются практически при одинаковых концентрациях и не зависят от природы неполярного компонента смесей. Такое явление характерно и для $(C_4H_9)NJ$ в изодиэлектрических смесях метанола с диоксаном и четыреххлористым углеродом [1].

Из приведенных данных вытекает, что в исследованных системах положение минимума электропроводности обуславливается главным образом природой полярного компонента и диэлектрической проницаемостью смешанного растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левицкая Н. К., Ткаченко Л. И., Шкодин А. М. — «Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология», 1971, т. 14, с. 1781.
2. Шкодин А. М., Левицкая Н. К. — «Укр. хим. журн.», 1968, т. 34, с. 330.
3. Шкодин А. М. — «Укр. хим. журн.», 1960, т. 26, с. 565.

УДК 541.8; 541.13

В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук,
Е. Н. МИХАЙЛОВА

КОНДУКТОМЕТРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В практике физико-химического анализа часто прибегают к методу третьего компонента. В данном исследовании такими компонентами служили NaClO_4 , LiClO_4 , NaJ и $[\text{C}_4\text{H}_9]_4\text{NJ}$, что дало возможность проследить влияние размеров, структуры катионов и анионов на индикаторные свойства электролитов. Электропроводность этих объектов изучалась в бинарной системе нитрометан — этилацетат, которая ранее исследовалась нами разнообразными методами физико-химического анализа¹.

Таблица 1

Состав в мольных долях этилацетата	Диэлектрическая проницаемость смесей	LiClO_4		NaClO_4		NaJ		$[\text{C}_4\text{H}_9]_4\text{NJ}$	
		λ_0 $\text{ОМ}^{-1} \text{ 2-ЭКВ}^{-1} \text{ СМ}^2$	pK	λ_0 $\text{ОМ}^{-1} \text{ 2-ЭКВ}^{-1} \text{ СМ}^2$	pK	λ_0 $\text{ОМ}^{-1} \text{ 2-ЭКВ}^{-1} \text{ СМ}^2$	pK	λ_0 $\text{ОМ}^{-1} \text{ 2-ЭКВ}^{-1} \text{ СМ}^2$	pK
—	38,0	90,9	2,75	144,9	2,53	112,1	2,13	101,5	1,89
0,0725	32,3	85,8	2,60	135,1	2,56	101,6	2,16	102,6	2,15
0,1477	29,1	81,3	2,57	128,2	2,54	109,8	2,35	101,0	2,33
0,2290	24,7	76,7	2,41	129,9	2,63	106,4	2,44	101,1	2,23
0,3160	21,3	78,4	2,68	122,0	2,78	107,5	2,80	103,3	2,54
0,4094	18,1	74,9	2,53	119,0	2,85	99,5	2,99	102,0	2,67
0,5097	15,0	75,1	2,95	113,0	3,18	109,3	3,47	105,3	3,12
0,6179	12,4	64,1	3,32	98,4	3,40	93,5	3,74	87,7	3,23
0,7349	10,1	57,1	3,83	96,1	3,73	76,9	4,45	66,7	3,72
0,8162	9,1	47,6	4,55	62,6	4,20	41,7	4,48	40,8	3,80
0,8618	7,7	16,4	4,44	57,1	4,87	28,7	4,97	30,8	4,31

¹ В. А. Подольяно, О. М. Михайлова. Фізико-хімічний аналіз суміші нітрометан—етилацетат. — «Вісн. Харк. ун-та. Хімія», Вип. 4. 1973, с. 21—24.

Из экспериментальных данных по методу Шидловского, а в смесях с низкими диэлектрическими проницаемостями ($\epsilon < 12$) по методу Крауса — Брея определены предельные эквивалентные электропроводности (λ_0), константы диссоциации (pK) указанных электролитов, приведены в табл. 1. По закону Стокса рассчитаны суммарные гидродинамические радиусы электролитов (табл. 2).

Таблица 2

Состав в мольных долях этилацетата	Стоксовские радиусы ($R_{\pm}$)			
	LiClO_4	NaClO_4	NaJ	$[\text{C}_4\text{H}_9]_4\text{NJ}$
0,0000	1,4	0,9	1,2	1,3
0,0725	1,7	1,0	1,4	1,4
0,1477	1,7	1,1	1,3	1,4
0,2290	1,9	1,1	1,4	1,4
0,3160	2,0	1,2	1,4	1,5
0,4094	2,1	1,3	1,6	1,5
0,5097	2,2	1,4	1,4	1,5
0,6179	2,6	1,8	1,8	1,9
0,7349	3,1	2,1	2,3	2,6
0,8162	3,8	2,9	3,0	3,8
0,8618	9,0	3,2	5,5	6,0

Зависимость произведения Писаржевского-Вальдена нелинейно меняется с изменением состава (как и $1/\epsilon$) смесей (см. рис. 1). Отклонения от линейности наблюдаются при соот-

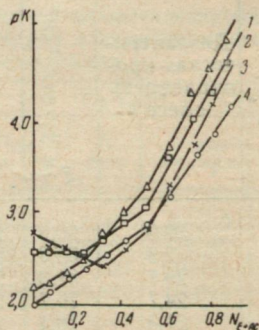
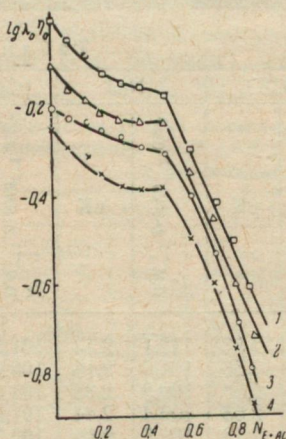


Рис. 1. Зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ растворов NaClO_4 (1), NaJ (2), $[\text{C}_4\text{H}_9]_4\text{NJ}$ (3), LiClO_4 (4) от состава смесей нитрометана с этилацетатом ($\text{NE}+\text{Ac}$).

Рис. 2. Зависимость pK электролитов NaJ (1), NaClO_4 (2), $[\text{C}_4\text{H}_9]_4\text{NJ}$ (3), LiClO_4 (4) от состава смесей нитрометана с этилацетатом ($\text{NE}+\text{Ac}$).

ношении нитрометана и этилацетата $\sim 2:1$ и $1:1$ соответственно. Наиболее четко это проявляется в растворах LiClO_4 , что

еще раз подтверждает известное положение о наибольшей структурной чувствительности иона лития. Согласно ¹ [1] в этой системе образуются два продукта присоединения $2\text{CH}_3\text{NO}_2 \times \text{EtAc}$ и $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{EtAc}$.

Из приведенной на рис. 2 зависимости рК-состава видно, что сила электролитов уменьшается с увеличением содержания этилацетата (с падением диэлектрической проницаемости) растворителя. Незначительное возрастание силы LiClO_4 в области небольших добавок этилацетата (до 0,3 мольной доли последнего) мы связываем с разрушением димеров нитрометана при добавлении малых количеств этилацетата; вследствие чего увеличивается взаимодействие ион-растворитель и ассоциация перхлората лития уменьшается с падением диэлектрической проницаемости. Для остальных солей в этой области составов рК несколько возрастает. Изменение силы электролита происходит нелинейно с изменением состава (как и диэлектрической проницаемости) растворителя и изломы приходятся на стехиометрическое соотношение нитрометана и этилацетата $\sim 2:1$ и $1:1$.

Аналогичные изломы при тех же соотношениях компонентов бинарной системы нитрометан-этилацетат обнаруживаются и на зависимости стоксовских радиусов от состава смесей.

Таким образом, исследование электропроводности электролитов в бинарной системе позволяет не только установить факт взаимодействия между компонентами системы, но и стехиометрию образующихся продуктов взаимодействия, причем чувствительность электролита, как индикатора этих взаимодействий, зависит от его размеров, структуры, сольватации.

УДК 641.135

А. Г. НИКОЛАЙЧУК

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАБОТКЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ НА ЭВМ

Составлены две программы в кодах М-20 для обработки кондуктометрических данных: первая — по методам Крауса — Брея, Фуосса — Крауса, Шидловского, вторая — по уравнениям Фуосса — Онзагера [1].

При составлении второй программы использован алгоритм, предложенный в [1], причем параметр a вычисляется с применением простых и сложных зависимостей L и A от a , а коэффициент активности можно рассчитывать по первому и второму приближению Дебая и по формуле Фуосса [2].

В методе наименьших квадратов можно считать, что каждая точка имеет одинаковый вес, а для учета уменьшения точности определения электропроводности со снижением концентрации —

¹ В. А. Подоляно, О. М. Михайлова. Фізико-хімічний аналіз суміші нітрометан—етилацетат. «Вісн. Харк. ун-ту. Хімія». Вип. 4. 1973, с. 21—24.

вес, пропорциональный концентрации, квадрату концентрации, и вес, найденный по формуле (1) — в первой программе и по формуле (2) — во второй:

$$\sigma_i = \frac{\lambda_i}{2i^2\Delta_v^2 + \Delta_R^2}, \quad (1)$$

$$\sigma_i = \frac{1}{\lambda_i(2i^2\Delta_v^2 + \Delta_R^2)}. \quad (2)$$

Последний вес соответствует случаю, когда растворы готовятся методом последовательного разбавления и выведен в предположении постоянства относительных ошибок определения объема в каждом разбавлении Δ_v и сопротивления Δ_R . Программы дают возможность автоматически выбрасывать точки, отклоняющиеся от экстраполяционной кривой более, чем на $t\sqrt{S_0^2}$, где t — коэффициент Стьюдента, а S_0^2 — остаточная сумма квадратов. Предусмотрена печать координат точек, полученных в первой итерации, для того чтобы можно было «вручную» выбросить точки, систематически отклоняющиеся от экстраполяционной кривой.

Влияние веса и вида коэффициента активности f на значения параметров уравнения Фуосса—Онзагера и их 95% доверительных интервалов иллюстрируется табл. 1 (CsJ в смеси вода—диоксан [4] с $\epsilon = 18,68$).

Таблица 1

Вид f	Вес	λ_0	L	A
Дебай I	1	48,22 ± 0,31	348 ± 287	87,6 ± 28,7
	σ	48,14 ± 0,40	287 ± 252	80,3 ± 30,0
	c	48,18 ± 0,38	318 ± 284	83,8 ± 31,0
	c^2	48,12 ± 0,48	258 ± 279	79,4 ± 33,3
Дебай II	1	48,25 ± 0,30	993 ± 540	107,4 ± 35,6
Фуосс	1	48,26 ± 0,30	1108 ± 587	110,6 ± 36,7

В большинстве случаев параметры определяются наиболее точно, если точки взяты с одинаковым весом, но часто наилучшим в этом смысле оказывается вес σ , а в расчетах по первой

Таблица 2

ϵ	$\lambda_0 (\Phi - 0)$	$\lambda_0 (\text{III})$	$pK (\Phi - 0)$	$pK (\text{III})$
29,79	56,51 ± 0,78	58,27 ± 0,21	0,20 ± 8,54	1,14 ± 0,08
24,44	52,26 ± 0,13	52,03 ± 0,16	1,29 ± 0,21	1,64 ± 0,03
18,68	48,22 ± 0,31	48,33 ± 0,04	1,94 ± 0,14	2,27 ± 0,03
15,29	45,47 ± 0,46	46,46 ± 0,50	2,49 ± 0,08	2,81 ± 0,02

программе — вес, пропорциональный концентрации. Во всех случаях наименьшие ошибки получаются, если коэффициент активности рассчитывается по первому приближению Дебая.

Сравнение значений предельной эквивалентной электропроводности и констант диссоциации, рассчитанных по методам Фуосса—Онзагера и Шидловского, приводится в табл. 2. Видно, что различия в значениях pK значимы и pK по методу Шидловского определяются точнее, что представляется непонятным, так как уравнение Шидловского является более грубым приближением.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fuoss R. M., Onsager L., Skinner J. F.* The Conductance of Symmetrical Electrolytes V. The Conductance Equation. — «J. Phys. Chem.», 1965, vol. 69, N 8, p. 2581—2594.
2. *Barthel J.* Leitfähigkeit von Electrolytlösungen — «Angew. Chem.», 1968, vol. 7, N 3, s. 253—271.
3. *Kay R. L.* An Application of the Fuoss—Onsager Conductance Theory to the Alkali Halides in Several Solvents — «J. Amer. Chem. Soc.», 1960, vol. 82, N 9, p. 2099—2105.
4. *Lind J. E., Fuoss R. M.* Conductance of the Alkali Halides II. Cesium Iodide in Dioxane—Water Mixtures — «J. Phys. Chem.», 1961, vol. 65, N 8, p. 1414—1417.

УДК 621.762+541.124.16

В. Н. КОЛЕСНИКОВ, канд. хим. наук,
В. П. КОРНИЕНКО, канд. хим. наук,
А. И. ЮРЧЕНКО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $Ag_2CO_3 - CdCO_3, Ag_2O - Cd(OH)_2$ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА — ПОРОШКОВ СЕРЕБРА И ОКИСИ КАДМИЯ

В работе [1] мы обнаружили существование твердых растворов в продуктах совместного осаждения катионов серебра и кадмия гидрокарбонатом или гидроокисью натрия. В связи с широким использованием продуктов осаждения в производстве электроконтактов типа СОК 15М [2] представляет интерес установление областей растворимости и более детальное изучение природы осажденных фаз и продуктов их термического разложения.

С этой целью были синтезированы совместно осажденные гидроокисные и карбонатные препараты с содержанием 5, 10, 15, 25, 85, 90, 95 вес. % механические смеси компонентов тех же составов. Определение границ растворимости в твердой фазе проводилось сравнением термограмм, дебаеграмм и электронно-микроскопических снимков совместно осажденных и полученных механическим смешением препаратов одинакового состава.

Наличие растворимости устанавливалось по изменению профиля и сдвигу по температуре соответствующих эффектов тер-

мограмм совместно осажденных продуктов по сравнению с механическими смесями, по сдвигу или отсутствию линий дебаграмм от совместно осажденных препаратов при одновременном присутствии линий на дебаграммах от механических смесей и, наконец, по морфологическому различию частиц препаратов, наблюдаемых в электронном микроскопе. В большинстве случаев наблюдается удовлетворительная корреляция между термографическими, рентгенографическими и электронномикроскопическими данными.

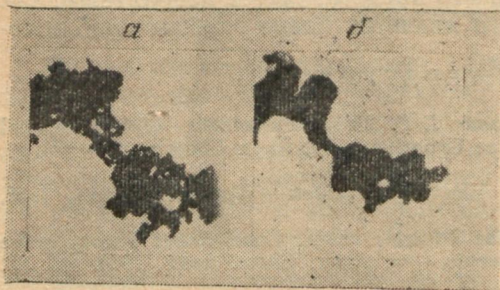


Рис. 1. Частицы окиси серебра: *а* — исходная форма; *б* — результат разложения и коалесценции в микроскопе ($\times 6\,000$).

В результате такого комплексного исследования было установлено, что в гидрооксидной системе со стороны окиси серебра образуется твердый раствор, содержащий до 10—15% гидроокиси кадмия. Со стороны гидроокиси кадмия также образуется твер-

дый раствор, содержащий до 5% окиси серебра. В карбонатной системе твердый раствор на основе карбоната серебра содержит до 5% карбоната кадмия, а со стороны карбоната кадмия — до 10% карбоната серебра.

Таким образом, при совместном осаждении кристаллизуются не чистые компоненты, а ограниченные твердые растворы на основе кристаллических решеток чистых компонент. В частности, системы, соответствующие по составу СОК 15М и содержащие 15 вес. % окиси кадмия в продуктах термолитиза, имеют существенное различие при гидрокарбонатном или щелочном осаждении. В случае гидрокарбонатного осадителя продукт осаждения представляет собой смесь кристаллов двух ограниченных твердых растворов на основе карбоната серебра и кадмия, а продукт гидрооксидного осаждения — главным образом твердый раствор на основе окиси серебра.

Для всех продуктов осаждения характерна способность разлагаться под действием электронного пучка при наблюдении в электронном микроскопе, причем визуально продукты разложения подобны продуктам разложения на воздухе. Последнее обстоятельство дает возможность утверждать, что электронномикроскопические наблюдения позволяют проследить за формированием частиц шихты при разложении карбонатных и гидрооксидных систем.

Мы установили, что при разложении Ag_2CO_3 , Ag_2O , CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ образуются ажурные пористые сростки кристаллов,

величиной 1—3 микрона, а размеры отдельных визуально различных кристаллов в сростках намного меньше, вплоть до 0,05 микрона. Для всех микрокристаллов характерна интенсивная коалесценция, приводящая к образованию сростков или более крупных кристаллов, причем эта коалесценция сильнее выра-



Рис. 2. Частицы гидроксидной осажденной формы: *а* — до разложения; *б* — после разложения; *в* — шихта карбонатного происхождения ($\times 6\,000$).

жена у частиц серебра, образующихся из окиси серебра гидроксидного происхождения.



Рис. 3. Дебаграммы: 1 — СОК 15М гидроксидного происхождения после прогрева при 450°C в течение часа; 2 — после дополнительного прогрева при 600°C в течение часа.

На рис. 1 приведены кристаллы окиси серебра до выдержки (*а*) и после (*б*) под пучком при ускоряющем напряжении 40 кВ. Как правило, частицы шихты СОК 15М гидроксидного происхождения компактнее и крупнее частиц карбонатного происхождения, что хорошо видно из рис. 2.

Рентгенографическое исследование порошков — продуктов термолиза на воздухе при 450°C подтверждает, что для системы СОК 15М шихта состоит из высокодисперсных частиц серебра.

ра и окиси кадмия с величиной областей когерентного рассеяния серебра около 0,1—0,15 микрона. Обнаружено также, что при разложении гидрооксидной системы частично образуется наряду с кристаллической модификацией и аморфная окись кадмия, которая быстро переходит в кристаллическую только при нагревании до $T > 600^\circ\text{C}$.

Дебаграммы, подтверждающие это, приведены на рис. 3. Спексаемость прессовок в течение часа при $T=800^\circ\text{C}$ примерно одинакова для материалов гидрооксидного и карбонатного происхождения. При давлении прессования $P=2 \text{ т/см}^2$ относительная линейная усадка составляет 10%, а коэффициент активности к спеканию $K \approx 0,3$. Микроструктура шлифов также примерно одинакова, твердость спеченных прессовок составляет $HR-15T=65$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корниенко В. П., Колесников В. Н., Юдин Б. А. — «Порошковая металлургия», 1972, № 3, с. 90—93.
2. Корниенко В. П., Смага Н. Н., Юдин Б. А. — «Электротехническая промышленность», 1961, № 1, с. 20—24.

УДК 548.736

В. Н. КОЛЕСНИКОВ, канд. хим. наук,
В. Н. БАУМЕР

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОКСАЛАТА СЕРЕБРА

Как показано в [1], данные о структуре оксалата серебра, полученные Гриффитом [2], не согласуются с результатами исследования других оксалатов. Сопоставление полученных нами $|F(hk0)|$ с данными Гриффита показало, что в [2] неправильно использовано значение угла моноклинности. Ясно, что определенная таким образом структура должна быть значительно искажена по сравнению с истинной. Поэтому в данной работе проведено определение атомной структуры оксалата серебра.

Монокристаллы $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ выращивались методом встречной диффузии водных растворов AgNO_3 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Плотность оксалата серебра равна $5,029 \text{ г/см}^3$ [2]. Рентгенографирование проводилось в камере КФОР-4. Пространственная группа симметрии $P2_1/v$ определена однозначно и согласуется с [2]. Параметры элементарной ячейки, число формульных единиц в ней и вычисленная плотность следующие: $a=3,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b=9,58 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $c=6,22 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\gamma=76^\circ 38' \pm 12'$, $N=2$, $d_{\text{выч}}=5,03 \text{ г/см}^3$. Аналогичные данные по Гриффиту: $a=3,46 \text{ \AA}$; $b=9,47 \text{ \AA}$, $c=6,16 \text{ \AA}$, $\gamma=76^\circ$, $N=2$, $d_{\text{выч}}=5,16 \text{ г/см}^3$ [2].

Для исследования был выбран приблизительно изометричный кристалл размером 0,4 мм в поперечнике. В отфильтрованном молибденовом излучении были получены развертки $0kl-$

3kl и hk0 — hk6, на которых зарегистрировано 735 ненулевых неэквивалентных отражений $(\sin \theta/\lambda)_{\max} = 1.10$. Следует отметить, что кристалл во время съемки подвергался частичному радиолизу и темнел, что, несомненно, повлияло на точность определения структуры. Интенсивности отражений оценивались визуально по маркам почернения [3], их величины для симметричных рефлексов усреднялись. При вычислении $|F_0|^2$ учитывались кинематический и поляризационный множители, поправка на поглощение не вводилась ($\mu R = 2$). Расчеты проводились по комплексу программ «Кристалл» [4] на ЭВМ М-222.

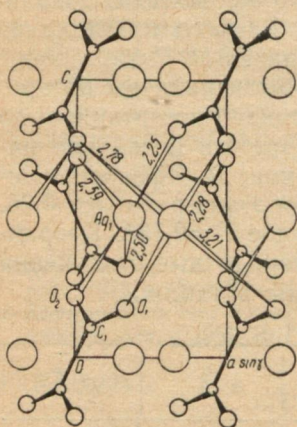
Координаты базисного атома серебра были найдены по проекциям $P(uv)$ и $P(vw)$ функции Патерсона. Рассчитанное по ним первое приближение электронной плотности позволило надежно определить положение легких атомов; R — фактор, рассчитанный по всему массиву $|F_0|$, на этом этапе равнялся 0,26. Уточнение структуры по МНК дало значение $R = 0,133$. Координаты базисных атомов, их усредненные стандартные отклонения [3] и изотропные тепловые поправки даны в таблице.

	x/a	y/b	z/c	$\sigma, \text{\AA}$	$B, \text{\AA}^2$
Ag ₁	0,3603	0,1575	0,5048	0,0009	0,97
O ₁	0,326	—0,108	0,178	0,008	0,69
O ₂	—0,009	0,117	0,218	0,008	0,67
C ₁	0,097	0,001	0,115	0,012	0,61

Сравнение ранее определенной структуры [2] с нашими данными выявляет существенное различие в положении оксалат-ионов в решетке.

Оксалат-ион в структуре $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ плоский. Уравнение плоскости, проведенной через кислородные атомы оксалат-иона, занимающего центр инверсии в $\left[\left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]$: $0,517x + 0,309y + 0,242z - 2,231 = 0$. Углеродные атомы отклоняются от этой плоскости на расстояния, которые в несколько раз меньше точности определения этих атомов. Длины связей и валентные углы в оксалат-ионе следующие: $\text{C} - \text{C} = 1,584 \pm 0,024 \text{ \AA}$, $\text{C} - \text{O}_1 = 1,219 \pm 0,014 \text{ \AA}$, $\text{C} - \text{O}_2 = 1,265 \pm 0,014 \text{ \AA}$, $\angle \text{OCO} = 126,2 \pm 1,3^\circ$, $\angle \text{CCO}_2 = 115,4 \pm 1,3^\circ$, $\angle \text{CCO}_1 = 118,6 \pm 1,3^\circ$. Эти величины хорошо согласуются с данными [5] о структуре $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, определенной довольно точно. Оксалат-ион в структуре $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ обладает симметрией $2/m$, весьма близкой к mmm , что согласуется с предположением, высказанным в [1].

На рисунке приведена проекция структуры вдоль оси $[010]$. Видно, что оксалатные ионы укладываются с ионами серебра в линейные цепочки, параллельные $[101]$ и в совокупности образующие слой, занимающий координатную плоскость (010) . Два соседних с ним слоя состоят из цепочек, параллельных направлению $[101]$ и занимают плоскости (020) и $(\bar{0}20)$. Угол между цепочками, находящимися в соседних слоях, составляет



Проекция структуры оксалата серебра вдоль направления $[010]$.

около 60° . Исходя из расстояний $\text{Ag}-\text{O}$ (см. рисунок), можно заключить, что оксалат-серебряные связи носят хелатный характер. Кратчайшие расстояния $\text{Ag}-\text{O}$, равные 2,25 и 2,28 Å, находятся в цепочках и лишь на 0,2 Å превышают кратчайшие расстояния в окиси серебра. Расстояния $\text{Ag}-\text{O}$, равные 2,50 и 2,59 Å, характеризуют взаимодействие между цепочками, принадлежащими разным слоям, а аналогичные расстояния 2,78 и 3,22 Å — связь цепочек в одном слое. Из этого следует что взаимодействие цепочек в одном слое слабее, чем взаимодействие слоев друг с другом. В цепочках соседние ионы серебра находятся на расстоянии 2,95 Å, что

всего на 0,07 Å больше соответствующего расстояния в металлическом серебре, и это, по-видимому, должно вызывать некоторое расталкивание их в сторону оксалат-ионов, принадлежащих двум соседним слоям. В совокупности с сильным сцеплением серебра с оксалат-ионами в одной цепочке вызывает некоторую поляризацию оксалат-ионов в структуре, приводящую к заметному удлинению углерод-углеродной связи (1,58 Å) по сравнению с «чистой» ординарной связью $\text{C}-\text{C}$, равной 1,54 Å.

Отметим также одну особенность структуры, важную при изучении термического разложения $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$. На рисунке видно, что в направлении $[001]$ в одном слое образуются пояса из ионов серебра, лежащие между двумя поясами оксалат-ионов. Соседние слои ограничивают серебряные пояса группировками $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Таким образом, можно выделить «тоннели», заполненные ионами серебра и вытянутые вдоль $[100]$. Эти тоннели проходят почти по плоскостям (040) и $(\bar{0}40)$, разделяющими слои в структуре. Плоскости являются плотноупакованными, что подтверждается также наблюдавшейся нами спайностью кристаллов и псевдопогасаниями на кфорограм-

мах. Можно предположить, что на начальной стадии термолита при большом увеличении тепловых колебаний в кристалле образующиеся атомы серебра будут мигрировать по туннелям вдоль направления $[100]$. Следствием такой миграции может быть образование двумерных зародышей металлической фазы серебра в плоскостях (040) и $(0\bar{4}0)$. В то же время миграция серебра сквозь слои (вдоль $[010]$) представляется менее возможной, а миграция серебра в слоях вдоль направлений, значительно отличающихся от $[100]$, должна быть сильно затруднена на начальной стадии термолита соли. В связи с этим представляют несомненный интерес сведения об анизотропии тепловых колебаний серебра в решетке $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, однако точность наших экспериментальных данных не позволила провести анизотропное уточнение структуры.

Таким образом, мы определили кристаллическую структуру оксалата серебра и установили, что связь $\text{C}-\text{C}$ в оксалате серебра удлинена по сравнению с «чистой» ординарной связью $\text{C}-\text{C}$.

Расположение ионов серебра в «тоннелях», ориентированных вдоль $[100]$, показывает возможность анизотропии начальной стадии термолита, проявляющейся в ориентированном образовании двумерных зародышей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jeffrey G. A., Parry G. A. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, vol. 76, N 21, p. 5283—5286.
2. Griffith R. L. — *J. Chem. Phys.*, 1943, vol. 11, N 11, p. 499—505.
3. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. 2. Изд-во Моск. ун-та, 1960.
4. Товбис А. Б., Щедрин Б. М. — «Кристаллография», 1970, т. 15, с. 1127—1131.
5. Hodgson D. I., Ibers J. A. — *Acta Cryst.*, 1969, B 25, № 3, p. 469—477.

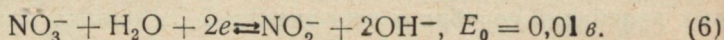
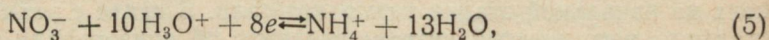
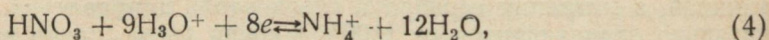
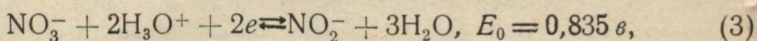
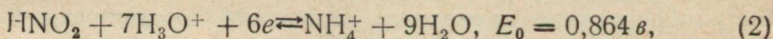
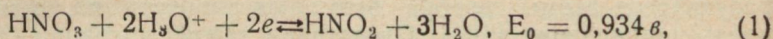
УДК 621.357 : 669.387

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук
Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук,
А. П. РАДЧЕНКОВА,
Л. М. ПЛАТОНОВА

ВЛИЯНИЕ NO_3^- -ИОНОВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ

При исследовании электролиза растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или CuSO_4 , содержащих NO_3^- -ионы, было установлено, что одновременно с выделением меди на катоде происходит восстановление NO_3^- -ионов. Об этом свидетельствует появление в растворе NO_2^- и NH_4^+ -ионов, образующихся, вероятно, в результа-

те катодных реакций (1—6), а также повышение pH в процессе электролиза.



Как видно из приведенных значений стандартных потенциалов реакций (1—6) [1], восстановление иона NO_3^- или молекул HNO_3 и HNO_2 до указанных продуктов энергетически более выгодно, чем восстановление Cu^{2+} -ионов.

Количества образующихся при электролизе NO_2^- и NH_4^+ -ионов в электролите определяли фотометрическим методом; первый — при помощи реактива Грисса на СФ-4А, ион аммония — реактивом Несслера на ФЭКН-57 с предварительным удалением Cu^{2+} -ионов в виде гидроокиси [2].

Как видно из рис. 1, концентрация образующихся при электролизе NO_2^- -ионов, а, следовательно, и скорость катодного восстановления NO_3^- -ионов возрастают с увеличением концентрации последних в исходном растворе. Из этих данных видно также, что увеличение выхода NO_2^- -ионов с ростом катодной плотности тока (кривая 4 $i_k = 0,8 \text{ а/дм}^2$, кривая 1 $i_k = 3,2 \text{ а/дм}^2$) и концентрации KNO_3 сопровождается соответствующим снижением ВТк_{Cu} .

При электролизе растворов CuSO_4 , содержащих небольшие количества KNO_3 , структура катодных осадков меди несколько улучшается. Это может быть объяснено связыванием Cu^{2+} -ионов в комплекс, а также подавлением реакции катодного выделения водорода при введении в раствор NO_3^- -ионов.

Улучшение качества осадков меди, выделяемых из растворов различных комплексных соединений, содержащих NO_3^- -ионы, наблюдали и другие авторы [3].

При электроосаждении меди из 0,25 н. CuSO_4 + 1,0 н. KNO_3 ВТк_{Cu} почти не зависит от кислотности раствора (рис. 2, кривая 1). В случае же электролиза 0,25 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается резкое снижение величины ВТк_{Cu} с увеличением кислотности электролита (рис. 2, кривая 3). Сравнивая ход кривых 1 и 3, можно прийти к заключению, что столь сильно различающиеся величины ВТк , при одной и той же концентрации соли меди и практически одинаковой концентрации NO_3^- -ионов обусловлены тем,

что сульфат-ионы подавляют реакцию катодного восстановления NO_3^- -ионов, вытесняя последние из двойного электрического слоя, в результате чего $\text{BT}_{\text{K,Cu}}$, $\text{Cu} \approx 100\%$. В растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, не содержащих SO_4^{2-} -ионов, концентрация образующихся при электролизе NO_2^- -ионов заметно выше, чем в растворах $\text{CuSO}_4 + \text{KNO}_3$ (рис. 2, кривые 1 и 2). Анализ

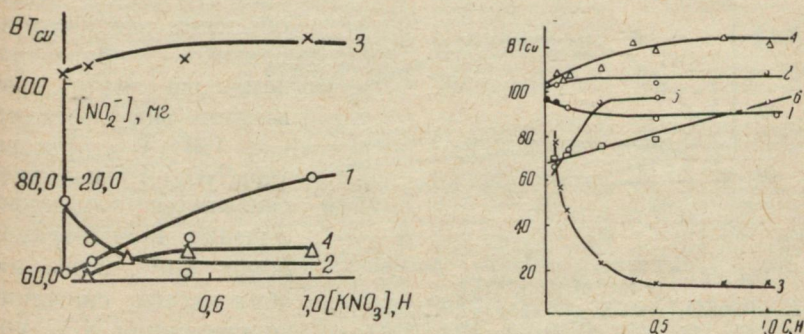


Рис. 1. Зависимость BT_{Cu} и $[\text{NO}_2^-]$ от $[\text{KNO}_3]$. Состав электролита (г-экв/л): $[\text{CuSO}_4] = 0,05$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05$; $[\text{KNO}_3] = 0,05 \div \div 1,0$, 1, 4 — $[\text{NO}_2^-]$; 2 — BT_{K} Cu; 3 — BT_{a} , Cu.

Рис. 2. Влияние состава электролита (г-экв/л) на BT_{Cu} . 1 — BT_{K} Cu; 2 — BT_{a} , Cu. $[\text{CuSO}_4] = 0,25$; $[\text{KNO}_3] = 1,0$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05 \div 1,0$. 3 — BT_{K} , Cu. 4 — BT_{a} , Cu. $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,25$; $[\text{HNO}_3] = 0,05 \div 1,0$, 5 — BT_{K} , Cu. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05$; $[\text{KNO}_3] = 1,0$; $[\text{CuSO}_4] = 0,05 \div 0,5$, 6 — BT_{K} , Cu. $[\text{HNO}_3] = 0,05$; $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,05 \div 1,0$

результатов исследования влияния концентрации кислоты на выход NO_2^- -ионов показывает, что в растворах $\text{CuSO}_4 + \text{KNO}_3$ количество образующихся NO_2^- -ионов возрастает с увеличением концентрации H_2SO_4 , достигая предельного значения. Обращает на себя внимание тот факт, что увеличение количества NO_2^- -ионов в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается лишь до определенной концентрации HNO_3 ($\sim 0,5 \text{ н}$), выше которой количество NO_2^- -ионов снижается. Наличие максимума на кривой, выражающей зависимость количества образующихся при электролизе NO_2^- -ионов от концентрации HNO_3 , может быть объяснено тем, что при $[\text{HNO}_3] \geq 0,5 \text{ н}$ нитрат- и нитрит-ионы, а также молекулы HNO_3 и HNO_2 подвергаются более глубокому восстановлению, например, до NH_4^+ -ионов. Это предположение подтверждается данными, представленными на рис. 4.

Представляют интерес результаты исследования зависимости выхода NO_2^- -ионов и BT_{K} , Cu от концентрации соли меди (рис. 2, кривые 5, 6; рис. 3, кривые 3, 4). При электролизе растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ количество NO_2^- -ионов с ростом кон-

центрации соли вначале увеличивается, затем после достижения не очень отчетливого максимума падает с дальнейшим увеличением $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ (рис. 3, кривая 4). В растворах $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$ при увеличении концентрации соли меди наблюдается вначале резкое, затем более плавное снижение $[\text{NO}_2^-]$ практически до нуля. Такой ход кривой в первой серии

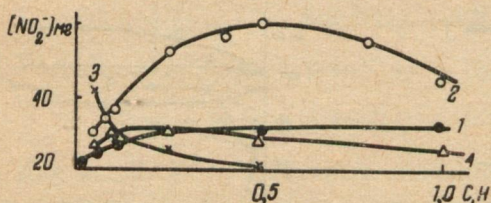


Рис. 3. Влияние состава электролиза (г-экв/л) на $[\text{NO}_2^-]$:

1 — $[\text{CuSO}_4] = 0,25$, $[\text{KNO}_3] = 1,0$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05 \div 1,0$; 2 — $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,25$, $[\text{HNO}_3] = 0,05 \div 1,0$; 3 — $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05$, $[\text{KNO}_3] = 1,0$, $[\text{CuSO}_4] = 0,05 \div 0,50$; 4 — $[\text{HNO}_3] = 0,05$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,05 \div 1,0$.

чений концентрации сульфата меди. В этих условиях растут величины ВТ_k Cu (рис. 2, кривые 5, 6).

Из приведенных данных следует, что основная причина невозможности выделения меди в виде компактного мелкокристаллического осадка из растворов азотнокислой соли заключается в том, что одновременно с осаждением меди на катоде происходит с довольно большой скоростью восстановление NO_3^- -ионов, в результате чего рН прикатодного слоя повышается. Образование при этом труднорастворимых гидросоединений и нарушает процесс электрокристаллизации. В работе [4] показано, что в присутствии добавок некоторых поверхностноактивных веществ на медном катоде можно получить плотные мелкокристаллические осадки.

Изучение влияния смачивателей НБ и ДБ на электроосаждение меди показало, что в растворах азотнокислой соли и в растворах сульфата, содержащих NO_3^- -ионы,

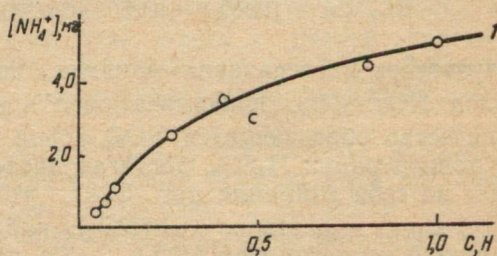


Рис. 4. Влияние состава электролиза (г-экв/л) на $[\text{NH}_4^+]$: $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,25$, $[\text{HNO}_3] = 0,05 \div 1,0$.

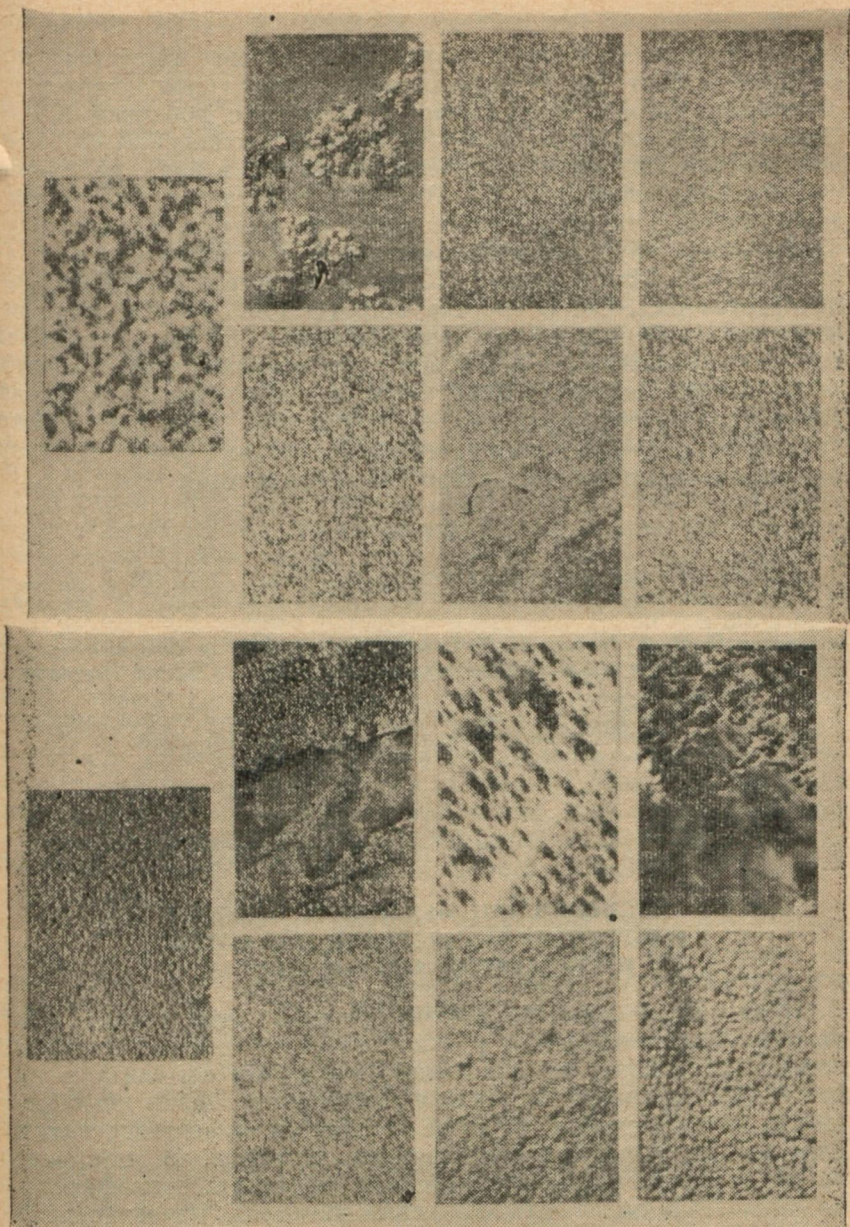


Рис. 5. Влияние смачивателей НБ (2—4) и ДБ (5—7) на характер осадков меди. Состав электролита (г-экв/л):
 a — $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,25$, $[\text{HNO}_3] = 0,05$, $[\text{НБ}]$: 1—0, 2—0,01, 3—0,05, 4—0,10;
 $[\text{ДБ}]$: 5—0,1, 6—0,25, 7—0,5%. b — $[\text{CuSO}_4] = 0,25$, $[\text{KNO}_3] = 1,0$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05$.
 Количества смачивателей НБ и ДБ те же.

после электролиза не обнаруживаются продукты восстановления NO_3^- -ионов. Эти поверхностноактивные вещества по-разному влияют на катодные осадки меди, полученные из растворов нитрата и растворов сульфата с добавкой KNO_3 . При электролизе растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, содержащих $0,01 \div 0,10$ н. смачивателя НБ, медь выделяется на катоде в виде мелкокристаллических слоев (рис. 5). Введение смачивателя ДБ в раствор $(\text{CuNO}_3)_2$ также улучшает структуру меди, но осадок получается более крупнокристаллическим, чем в присутствии смачивателя НБ. При введении НБ и ДБ в раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ увеличивается ВТ_к, Cu. В системе $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$ модифицирующее действие на электролитические осадки оказывает только смачиватель НБ и в более узких пределах концентраций, чем в случае $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($0,01 \div 0,05$ н.). Введение смачивателя ДБ в эту систему приводит к ухудшению качества осадка (рис. 5, б). Подобная избирательность влияния этих добавок наблюдалась и в случае электроосаждения кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., «Химия», 1967, 856 с.
2. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю. Лурье. М., «Химия», 1971, 375 с.
3. Дикова Б. М., Кудрявцев Н. Т. Влияние нитрат-иона на катодный процесс при меднении из этилендиаминового электролита. — «Защита металлов», 1969, т. 5, вып. 1, с. 111—114.
4. Грицан Д. Н., Шун Д. С. Электролитическое меднение в кислом электролите. — «Журн. прикл. химии», 1959, т. 32, вып. 6, с. 1401—1404.

УДК 541.13

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,
Г. В. ПЕНЦОВА, канд. хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ДИБУТИЛНАФТАЛИНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СВИНЦА

Несмотря на значительные успехи в изучении влияния ПАВ на кинетику электродных реакций и электроосаждение металлов до сих пор еще не установлены закономерные связи между составом, строением и физико-химическими свойствами веществ, применяемых в качестве добавок, и эффективностью их влияния на электрокристаллизацию металлов. В настоящее время не представляется возможным объяснить специфичность влияния ПАВ на электроосаждение металлов. Изучение избирательного действия ПАВ, выяснение химизма влияния их на электродные процессы имеет большое значение для более точного определения практически важных критериев научно обоснованного подбора модифицирующих добавок и получения электролитических осадков с заданной структурой.

Улучшающее действие ПАВ обычно связывают с их способностью адсорбироваться на границе раздела электрод-раствор. Анализ литературных данных показывает, что поверхностные и объемные свойства растворов ПАВ тесно связаны между собой и их поведение зависит не только от поверхностных, но и от объемных характеристик. Основной отличительной чертой этих растворов является наличие мицелл, образующихся при определенной концентрации ПАВ в результате ассоциации ионов или молекул и находящихся с последними в термодинамическом равновесии.

В [1, 2] было показано, что в присутствии дибутилнафталинсульфоната натрия (NaA) и некоторых других анионных ПАВ из раствора $Pb(NO_3)_2$ можно электролитически выделить плотные компактные слои свинца. С целью выяснения механизма влияния ПАВ на электроосаждение свинца из раствора нитрата нами была изучена система $Pb(NO_3)_2 - (C_4H_9)_2C_{10}H_5SO_3Na - H_2O$ методом физико-химического анализа.

В результате исследования электропроводности, вязкости и других свойств системы было установлено наличие химического взаимодействия между Pb^{2+} и A^- -ионами с образованием труднорастворимого соединения. Растворимость его изучалась в треугольнике Гиббса нефелометрическим и весовым методами. При использовании весового метода осадки через сутки отфильтровывались и высушивались до постоянного веса при $80^\circ C$. Образование осадка изучалось также при помощи нефелометра ФЭКН-57. Так как этот процесс протекает во времени, измерение оптической плотности проводилось через определенные интервалы времени после сливания раствора. Применение нефелометрического метода ограничивалось концентрациями, при которых образовывались устойчивые коллоидные системы. Изучались системы с постоянной концентрацией $Pb(NO_3)_2$, NaA и изомольярные смеси.

На рис. 1 в качестве примера приведены некоторые данные. Область осадка отмечена замкнутой линией. Как видно из рис. 1, 2, 3, количество осадка зависит от концентрации $Pb(NO_3)_2$ и NaA. При постоянной концентрации $Pb(NO_3)_2$ количество осадка увеличивается с ростом концентрации NaA до определенного предела, после достижения которого его количество уменьшается (рис. 2, а). Подобный предел наблюдается и в изомольярных сериях. Максимум осадка в этом случае имеет место при отношении $\frac{[Pb(NO_3)_2]}{[NaA]} = \frac{6}{4}$ (рис. 3). При постоянной концентрации NaA количество осадка увеличивается с ростом концентрации $Pb(NO_3)_2$, достигая постоянного значения, величина которого зависит от исходной концентрации NaA (рис. 2, б). Количество выпадающего осадка в системе $Pb(NO_3)_2 - NaA - H_2O$ зависит также от pH раствора. При подкислении растворов азотной кислотой количество осадка

уменьшается. Осадки анализировались на содержание свинца и серы [3, 4]. На основании анализа были рассчитаны соотношения между Pb^{2+} - и A^- -ионами во взятых навесках. Некоторые результаты приведены в табл. 1.

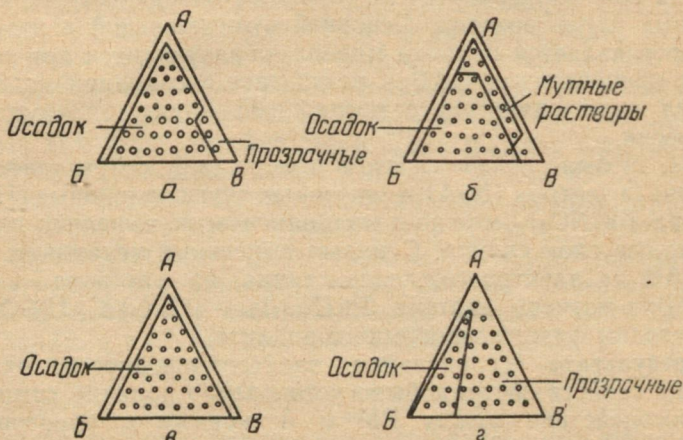


Рис. 1. Образование осадка в системе $Pb(NO_3)_2 - NaA - H_2O$.

а — А — 0,1 М HNO_3 , Б — 0,1 М $Pb(NO_3)_2 + 0,1$ М HNO_3 , В — 0,1 М $NaA + 0,1$ М HNO_3 ,
 б — А — 0,1 М HNO_3 , Б — 0,05 М $Pb(NO_3)_2 + 0,1$ М HNO_3 , В — 0,05 М, $NaA + 0,1$ М HNO_3 ,
 в — А — H_2O , Б — 0,3 М $Pb(NO_3)_2$, В — 0,3 М NaA ;
 г — А — 0,3 М HNO_3 , Б — 0,3 М $Pb(NO_3)_2 + 0,3$ М HNO_3 , В — 0,3 М $NaA + 0,3$ М HNO_3 .

Из табл. 1 видно, что отношение $\frac{[Pb^{2+}]}{[A^-]}$ в осадке примерно 1:2 и не зависит от соотношения компонентов в исследуемой

Таблица 1

Состав осадка				$\frac{[Pb^{2+}]}{[A^{-}]}$
Содержание компонентов				
в исходном растворе, М		в осадке, %		
$Pb(NO_3)_2$	NaA	S	Pb	
0,045	0,090	7,9	20,6	1 : 2,1
0,054	0,072	7,9	22,65	1 : 2,2
0,063	0,054	7,9	21,0	1 : 2,4
0,2	0,257	7,6	23,9	1 : 2,1
0,3	0,257	7,7	23,4	1 : 2,1
0,5	0,257	7,7	23,0	1 : 2,2
0,4	0,257	7,9	21,5	1 : 2,4
0,4	0,193	7,7	22,6	1 : 2,2
0,4	0,322	7,8	21,8	1 : 2,3

системе. Наблюдаемый некоторый избыток аниона, очевидно, можно объяснить адсорбцией его осадком.

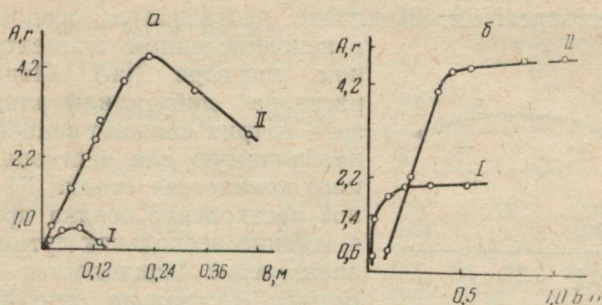


Рис. 2. Зависимость количества осадка от соотношения компонентов. А — вес осадка, Б — исходная концентрация $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, В — исходная концентрация NaA .
а) I — $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,3 \text{ M HNO}_3$; II — $0,1 \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$.
б) I — $0,05 \text{ M NaA}$, II — $0,3 \text{ M NaA}$.

Данные химического анализа позволяют утверждать, что в результате взаимодействия между Pb^{2+} — А-ионами образу-

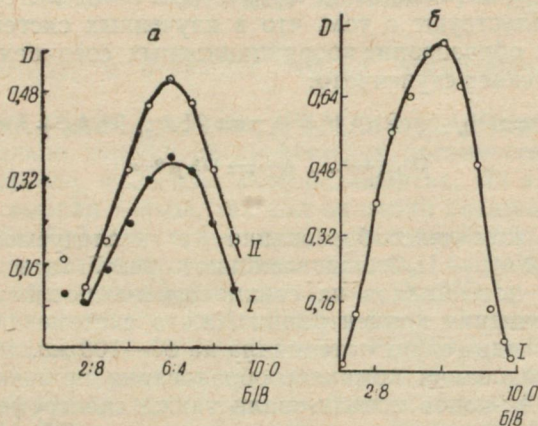


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов от соотношения компонентов. Изомольные серии: а — $0,005 \text{ M}$; б — $0,01 \text{ M}$. Б — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, В — NaA . I — через 2 часа, II — через 24 часа.

ется труднорастворимое в воде соединение — дибутилнафталин-сульфонат свинца — PbA_2 ; это вещество отличается от NaA цветом и структурой. Высушенные осадки PbA_2 — темнокоричневого цвета, они более хрупкие, чем осадки NaA и имеют блеск.

Кроме того, в отличие от NaA , PbA_2 сравнительно хорошо растворяется в неполярных растворителях. Изучение свойств этой соли показало, что она достаточно легко растворяется в подкисленном растворе NaA . Медленно растворяется осадок также

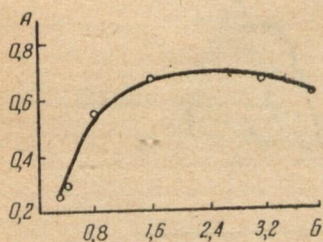
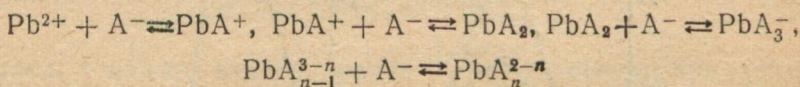


Рис. 4. Зависимость количества растворившегося осадка (А) от его взятого количества (Б), г.

в неподкисленном концентрированном растворе NaA . Подкисление раствора дибутилнафталинсульфата натрия снижает концентрацию, необходимую для растворения данного количества осадка PbA_2 . Полное растворение осадка происходит в течение нескольких суток, причем растворение подчиняется правилу Буцага—Оствальда (рис. 4). Полученный золь был подвергнут электрофорезу. Как и следовало ожидать, при этом наблюдается перенос свинца к аноду.

При электрофоретическом исследовании систем $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaA} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{PbA}_2 - \text{NaA} - \text{H}_2\text{O}$ с одинаковыми исходными концентрациями Pb^{2+} — A^- -ионов количество Pb^{2+} в анодном пространстве $[\text{Pb}^{2+}]_a$ — в случае второй системы значительно больше, чем в катодном — $[\text{Pb}^{2+}]_k$ — (см. табл. 2). Эти результаты свидетельствуют о том, что в изученных системах имеет место также образование координационных соединений, причем процесс протекает ступенчато:



Наличие комплексообразования в исследуемой системе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaA} - \text{H}_2\text{O}$ подтверждают результаты измерения равновесных потенциалов на свинцовом амальгамном электроде: при увеличении концентрации NaA в системе от нуля до 0,80 М происходит сдвиг потенциала на 80—100 мВ.

Для исследования комплексообразования при взаимодействии Pb^{2+} - и A^- -ионов использовали также спектрофотометрический метод. Изомольярные смеси изучались на СФ-4А в ультрафиолетовой области. Водные растворы этих компонентов исследовать спектрофотометрическим методом можно было только в узких пределах концентрации (от 10^{-3} до 10^{-2} М). При более высоких исходных концентрациях Pb^{2+} - и A^- -ионов образуются мутные растворы в связи с образованием золя PbA_2 . В растворах, где нет видимого образования PbA_2 зависимость оптической плотности от отношения $\frac{[\text{NaA}]}{[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]}$ имеет тот же характер и те же величины оптической плотности, что и в отсут-

Таблица 2

Электрофоретический перенос свинца в системах $\text{PbA}_2\text{—NaA—H}_2\text{O—HNO}_3$ и $\text{Pb(NO}_3)_2\text{—NaA—H}_2\text{O—HNO}_3^*$

№ п/п	Состав электролита, н.			Концентрация компонентов в соковой жидкости			
	[PbA_2]	[$\text{Pb(NO}_3)_2$]	[NaA]	[Pb^{2+}] _а		[Pb^{2+}] _к	
				D	γ	D	γ
1	0,0135	—	0,199	0,46	200	0,23	—
1*	—	0,014	0,213	0,28	—	0,46	200
2	0,015	—	0,207	0,46	200	0,40	120
2*	—	0,015	0,222	0,30	—	0,59	395
3	0,025	—	0,212	0,61	407	0,25	—
3*	—	0,025	0,237	0,45	190	0,52	275
4	0,027	—	0,216	0,76	627	0,37	75
4*	—	0,027	0,243	0,39	100	0,68	520
5	0,042	—	0,225	0,51	260	0,25	—
5*	—	0,042	0,267	0,24	—	0,98	975
6	0,049	—	0,234	0,59	400	0,32	—
6*	—	0,049	0,283	0,42	140	0,80	685

* Растворы, полученные сливанием соответствующих концентраций Pb^{2+} - и A^- -ионов. D — оптическая плотность, γ — количество Pb^{2+} , г/мл.

ствие $(\text{PbNO}_3)_2$ и отражает только увеличение концентрации NaA.

Как уже было отмечено, PbA_2 плохо растворим в воде и сравнительно хорошо растворяется в органических растворителях — бензоле, диоксане, ацетоне, спиртах. Из этих растворителей был выбран бензол, так как он плохо смешивается с водой и в бензоле NaA имеет небольшую растворимость. Это давало возможность из водных систем извлечь бензолом комплекс и осадок, образующийся в системе $\text{Pb(NO}_3)_2\text{—NaA—H}_2\text{O}$. С этой целью в треугольнике Гиббса были слиты системы с различными исходными концентрациями $\text{Pb(NO}_3)_2$ и NaA и разной, но постоянной в пределах каждого треугольника концентрацией HNO_3 . Измерялись оптические плотности бензольных вытяжек этих систем. Результаты приведены в табл. 3 и 4.

Однозначное истолкование полученных результатов осложняется тем фактом, что при определенных отношениях компонентов в изучаемой системе происходит расслоение бензольного раствора на широкий слабо окрашенный слой и узкое интенсивно окрашенное кольцо на границе раздела бензол—вода. Интенсивность окраски и ширина колец, а также их количество зависят от концентрации изомолярной серии. Чем она выше, тем кольца шире и больше их количество. При увеличении концентрации изомолярной серии снижается абсолютная величина от-

Таблица 3

Зависимость оптической плотности от $\frac{[\text{NaA}]}{[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]}$

Исходные растворы, М		$\frac{[\text{NaA}]}{[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{2}{8}$	$\frac{3}{7}$	$\frac{4}{6}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{7}{3}$	$\frac{8}{2}$	$\frac{9}{1}$
$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$	NaA	$[\text{HNO}_3]$	Оптическая плотность								
0,025	0,025	0,10	0,060	0,158	0,228	0,376	0,519	0,640	0,710	0,749	—
0,05	0,05	0,10	0,120	0,275	0,452	0,690	0,821	0,990	1,10	1,22	0,161
0,10	0,10	0,10	0,137	0,357	0,530	0,749	0,823	1,12	1,35	0,118	0,153
0,14	0,14	0,15	0,310	0,680	1,15	1,35	1,70	Кольцо	Кольцо	Кольцо	Мутный
									Максимальный	Окрашен	Слабо окрашен
0,20	0,20	0,15	0,490	0,950	1,50	1,70	1,90	Кольцо	Мутный Кольцо на дне	0,285	—
0,40	0,40	0,30	0,215	—	0,660	0,690	Кольцо	Кольцо	Кольцо	1,70	0,80

ношения $\frac{[\text{NaA}]}{[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]}$, при котором появляется кольцо, но максимальное кольцо получается в системе в точке, где это отношение не меньше двух. В тех изомолярных сериях, где кольца не образуются, зависимость оптической плотности бензольного раствора от указанного выше отношения проходит через максимум. Максимум оптической плотности наблюдается также при величине его ≥ 2 (табл. 3, 4).

Химический анализ осадков, полученных из колец после отгонки бензола и высушивания, показал, что отношение $\frac{\text{Pb}^{2+}}{\text{A}^-} \approx 1:3$. Этот осадок так же, как и дибутилнафталинсульфонат свинца, хорошо растворяется в избытке NaA, ацетоне и спиртах. Из этих растворов можно электролитически выделить свинец или осадить его в виде сульфата.

Таблица 4

Отношения $\frac{[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]}{[\text{NaA}]}$, для которых наблюдаются максимумы оптической плотности или образование колец. Разрез треугольника Гиббса по линии изомолярных серий

Концентрации исходных растворов, М					
$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$	0,005	0,025	0,05	0,10	0,10
$[\text{NaA}]$	0,005	0,025	0,05	0,10	0,10
$[\text{HNO}_3]$	0,005	0,10	0,10	0,10	0,05

$\frac{[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]}{[\text{NaA}]}$					
	1:4	1:4	1:4	1:4*	от 1:1 до 1:2,5*
	1:2	1:3,5 или 1:8	1:3,5	1:3,5*	от 1,22:1 до 1:2* 1:3,5 мутный
	1:3	1:7	1:3 или 1:7	1:1,66	от 1:1 до 1:1,66
	1:6	1:6	1:2,5	1:2,5	от 1:1,33 до 1:2,5
	1:4	1:4	1:4	1:4	1:4
	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3

* Отношения, где образуются кольца, кольцо, максимальное в последнем отношении.

Сравнение максимумов оптической плотности в изомолярных сериях, полученных нефелометрическим и спектрофотометрическим методами показывает, что максимум осадка и максимум комплекса образуется при разных отношениях концентраций в системе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaA} - \text{H}_2\text{O}$. Максимальное количество осадка при $\frac{[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]}{[\text{NaA}]} > 1$, а максимальное количество комплекса при $\frac{[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]}{[\text{NaA}]} < 1$. Это объясняется тем, что сульфонат свинца растворяется в избытке NaA с образованием комплекса.

Диализ в системе, как и другие методы физико-химического анализа, подтверждает наличие взаимодействия между Pb^{2+} - и A^- -ионами. Расчет отношения коэффициентов диффузии в «чистом» растворе (D_2) с добавкой (D) приводился по формуле Мак-Бена [5]:

$$KD = \frac{\lg C_0 - \lg [C_0 - (n+1) C_1]}{t},$$

где D — коэффициент диффузии; C_0 — концентрация Pb^{2+} -иона перед началом диализа в растворе (исходном); C_1 — концентрация Pb^{2+} -ионов в диализате; n — отношение объемов диализуемого раствора и диализата; K — постоянная. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Зависимость скорости диффузии Pb^{2+} -иона от $[NaA]$.
Состав раствора: $[Pb(NO_3)_2] \approx 0,20$ н. $[HNO_3] = 0,30$ н.

Продолжительность диализа, ч	„Чистый“			0,05 н. NaA		
	C_0 , н.	C_1 , н.	$\frac{D_r}{D}$	C_0 , н.	C_1 , н.	$\frac{D_r}{D}$
1	0,194	0,0056		0,184	0,0030	1,90
2	0,149	0,0013		0,160	0,0013	1,08
3	0,138	0,0007		0,154	0,0007	1,12
24	0,133	0,0030		0,095	0,0073	0,43
0,10 н. NaA				0,30 н. NaA		
1	0,195	0,0037	1,60	0,184	0,0020	2,92
2	0,165	0,0007	2,20	0,168	0,0007	2,25
3	0,160	0,0001	17,5	0,162	0,0007	1,20
24	0,160	0,0079	0,39	0,157	0,0063	0,50
0,40 н. NaA				0,60 н. NaA		
1	0,194	0,0026	2,34	0,194	0,0020	3,10
2	0,172	0,0007	2,31	0,178	0,0007	2,38
3	0,167	0,0006	1,46	0,172	0,0013	0,63
24	0,166	0,0067	0,50	0,162	0,0073	0,44

Приведенные данные показывают, что введение NaA в растворы $Pb(NO_3)_2$ замедляет диффузию Pb^{2+} . Снижение скорости диффузии Pb^{2+} -иона зависит от концентрации NaA в системе — чем она выше, тем меньше скорость диффузии.

Таким образом, проведенное методом физико-химического анализа исследование позволяет с полной определенностью говорить о наличии комплексообразования в изучаемой системе. Однако изучение ионных равновесий, осложненных мицеллообразованием, сопряжено с большими принципиальными трудностями, а установление состава образующихся комплексов является пока практически неосуществимой задачей.

Подводя итоги проведенного исследования механизма, улучшающего действия дибутилнафталинсульфоната натрия, можно сказать, что он обусловлен его высокой поверхностной активностью, т. е. способностью адсорбироваться на границе электрод/раствор, следовательно, уменьшением работы образования металлических зародышей при электрокристаллизации.

Очень важной является способность дибутилнафталинсульфонат-ионов вступать в химическое взаимодействие с ионами свинца с образованием координационных или ионноколлоидных комплексов в объеме раствора и особенно на границе раздела электрод/раствор. Электрохимически активные сульфонатные комплексы обеспечивают бесперебойную доставку металлоионов в зону реакции и равномерное распределение их по всей поверхности катода.

Немаловажную роль играет способность мицеллярного раствора дибутилнафталинсульфоната натрия солиubilизировать различного рода загрязнения, пептизировать взвеси труднорастворимых соединений, гидрофилизировать поверхность металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электроосаждение свинца из растворов нитрата, содержащих анионные поверхностно-активные вещества. — В кн.: Исследования и производственные рекомендации в области электроосаждения металлов. Харьков. Изд-во Харьк. ун-та, 1964. Авт.: Д. Н. Грицан, Г. В. Пенцова, С. И. Егорова, Т. М. Вольская.
2. Грицан Д. Н., Пенцова Г. В. О механизме влияния дибутилнафталинсульфоната натрия на электроосаждение свинца. — ДАН УРСР. Сер. Б, 1967, № 10, с. 921—925.
3. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., ИЛ, 1960. 580 с.
4. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., «Химия», 1967. 207 с.
5. Ган Ф. В. Дисперсионный анализ. М.—Л., ГХИ, 1940. 500 с.

УДК 541.135

В. Д. КАЛУГИН, канд. хим. наук,
Р. Е. КАСАТОНОВА

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Скорость доставки электроактивных частиц в зону электрохимической реакции можно регулировать различными факторами — температурой, введением фона, перемешиванием электролита, использованием вращающегося электрода и пр. Наиболее эффективным из перечисленных приемов является вращающийся дисковый электрод, применение которого обеспечивает постоянную скорость транспорта реагентов и отвод продуктов реакции, стабилизирует толщину диффузионного слоя.

Описывается конструкция ячейки с вращающимся дисковым электродом, которым мы пользовались при изучении периодических катодных процессов на кадмии. Вращающийся дисковый электрод особенно удобен для подобных исследований вследствие равнодоступности его поверхности [1].

Общий вид ячейки представлен на рис. 1, вид сверху по АА на рис. 2. Сосуд — стеклянный стакан на 150 мл, анод — кад-

миевый или платиновый цилиндр, катод — сборный. Изготовлен катод следующим образом: в электродный держатель, выполненный в виде стержня из плексигласа, впрессован металлический кадмиевый цилиндр так, что рабочей оказывается только нижняя торцевая сторона металла. Такая конструкция катода позволяет во всех опытах поддерживать строго постоянной первоначально заданную его поверхность (1 см^2).

Кадмиевый цилиндр изготавливается из черенка кадмия квалификации «х. ч.» путем резки на токарном станке. Такой способ приготовления электрода исключает попадание в массу ме-

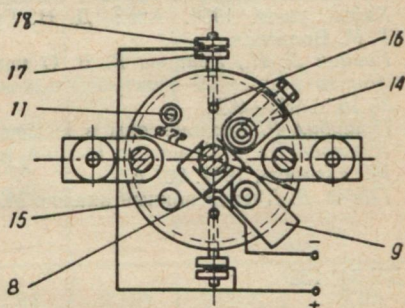
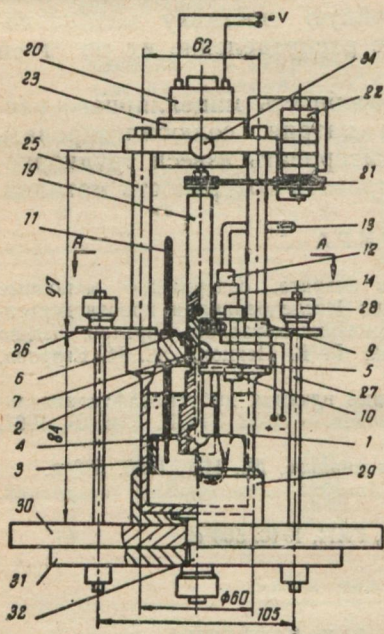


Рис. 1. Электролитическая ячейка с вращающимся дисковым электродом (общий вид): 1 — стеклянный сосуд; 2 — крышка; 3 — кольцевой анод; 4 — дисковый катод; 5 — шпилька-контакт; 6 — катододержатель; 7 — металлокерамическая втулка; 8 — токоподводящие контакты; 9 — пластина крепления токоподводящих контактов; 10 — болт с гайкой для крепления пластины 9 на крышке ячейки; 11 — термометр; 12 — фиксируемая часть электролитического ключа; 13 — съемная часть ключа; 14 — крепление электролитического ключа в крышке; 15 — отверстие для воронки; 16 — держатель анода; 17 — фиксирующий винт держателя анода; 18 — гайка; 19 — карданный валик; 20 — электродвигатель; 21 — передача; 22 — счетчик оборотов; 23 — крепление электродвигателя; 24 — фиксирующий винт электромотора; 25 — стойка; 26 — пластина; 27 — стягивающий стержень; 28 — гайка крепления; 29 — упорный стакан сосуда; 30 — плата; 31 — съемная плата; 32 — болт с гайкой.

Рис. 2. Электролитическая ячейка с вращающимся дисковым электродом (вид сверху по AA).

талла посторонних примесей и деформации материала, что имеет место в случае переплавки металла, прокатки из него пластин и рубки дисков с заданной поверхностью. Примеси и различного рода деформационные напряжения в корне меняют картину электрохимического поведения металла в растворе.

Электрический контакт осуществляется шпилькой, которая вторым концом ввинчивается в стальной катододержатель, вращающийся в металлокерамической втулке. Металлокерамическая втулка выполняет роль подшипника и не требует частой смазки.

Подвод тока к вращающемуся электроду осуществляется с помощью четырех пружинящих электротехнических контактов, изготовленных из шихты на основе серебра. Параллельное соединение всех контактов полностью исключает возможные при вращении электрода мгновенные разрывы поляризующей и компенсационной цепей. При установке одного или двух токосъемников на осциллограмме «перенапряжение — время» фиксируются разрывы цепи (спады перенапряжения), искажающие результаты измерений. Последнее совершенно недопустимо при изучении периодических реакций на электродах.

Скорость вращения электрода регулируется в пределах 600—4000 об/мин плавным изменением напряжения блока питания (УИП-1) малогабаритного моторчика.

При работе с вращающимся дисковым электродом возникают трудности при измерении поляризации, так как электролитический ключ (капилляр Луггина) тонким концом не может быть подведен непосредственно к поверхности диска. Нойман [2] изучил влияние расположения конца капилляра по отношению к оси вращения и расстояния его от поверхности на величину омической составляющей перенапряжения (IR) и нашел, что последняя фактически постоянна при удалении капилляра от электрода на 2 мм. Такая величина зазора оказалась предпочтительной в электрохимических измерениях и выдерживалась в опытах при диаметре диска 0,5 мм. В своих экспериментах мы убедились, что при диаметре электрода 11,2 мм (1 см^2) это расстояние не должно быть менее 0,3 мм и выставлялось равным 0,7 мм.

Для исключения возможного попадания в катодное пространство образующихся при анодном растворении Cd ультрамикроскопических частичек, а также продуктов анодного происхождения, которые могут оказывать влияние на электрокристаллизацию и кинетику катодного процесса, поляризационные измерения могут проводиться в ячейке H -образной формы с разделением электродных пространств стеклянной диафрагмой. Электролитическая ячейка изготовлена так, что одно колено ее полностью имитирует по форме цилиндрическую ячейку. В крышке анодного колена ячейки крепится Cd - или Pt -анод поверхностью 100 см^2 .

Измерения в ячейке с вращающимся электродом проводятся в следующей последовательности: 1) подготовка электродов; 2) сборка конструкции; 3) установка заданной скорости вращения; 4) заполнение ячейки электролитом (анодного и катодного

пространств *H*-образного сосуда); 5) снятие осциллограммы «потенциал—время» или «ток—время».

Механическая зачистка катода проводилась на специальном устройстве. Электрод закреплялся в держателе, имеющем привод от электромотора. Обработка электрода проводилась наждачной бумагой различных номеров с последовательным уменьшением размера частиц абразивного материала. Полировали кусочком фильтровальной бумаги при легком нажатии на поверхность электрода. После полировки электрод обезжиривался этиловым спиртом, промывался дистиллированной водой, сушился и использовался для измерений. Кадмиевые аноды перед измерением обрабатывались в азотной кислоте и тщательно промывались дистиллированной водой. Учитывая рекомендации Брайтера [3], платиновый сетчатый анод перед каждым измерением обрабатывали в растворе хромовой смеси и хорошо промывали дистиллированной водой.

Предлагаемая конструкция электролитической ячейки с вращающимся дисковым электродом может быть использована для изучения коррозионного поведения металлов и сплавов в различных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М., «Наука», 1972.
2. Newman J. Resistance for flow of current to a disk. — *J. Electrochem. Soc.*, 1966, vol. 113, 5, p. 501—502.
3. Breiter M. W. Pre-treatment and adsorptive properties of platinum electrodes. — *J. Electroanalyt. Chem.*, 1964, vol. 8, 3, p. 230—236.

УДК 541

Д. Н. ГРИЦАН, д-р хим. наук,
В. И. ЛАРИН,
И. И. ФАЛЬКО, канд. физ.-мат. наук,
Г. Л. ШАТРОВСКИЙ, канд. хим. наук

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ. XII

В предыдущем сообщении [1], используя некоторые модельные представления, решено дифференциальное уравнение теплопроводности для электролитического процесса и установлен аналитический вид временной зависимости изменения температуры работающего электрода $\delta T_{\text{э}}(t)$. Было изучено поведение асимптотик решения в двух предельных случаях: при $t \rightarrow 0$, что соответствует началу электролиза, и при $t \rightarrow \infty$, когда процесс электролиза переходит в стационарный режим. Полученные вы-

ражения для $\delta T_s(t)$ позволяли по измеренному с помощью простой термопары или другого подобного датчика изменению температуры электрода определять тепловой эффект электродного процесса.

В практике электротермографических исследований с целью повышения чувствительности датчиков используются обычно дифференциальные термобатарей, которые позволяют измерять локальное изменение температуры на границе электрод—раствор по отношению к температуре в строго фиксированной точке (области) раствора, т. е. измерять локальный температурный эффект $\Delta T = \delta T_s - \delta T_p$, где δT_s , δT_p — изменение температуры электрода и раствора в процессе электролиза соответственно. Поэтому для установления аналитического вида зависимости между ΔT и величиной плотности теплового потока q с учетом поправки на изменение температуры раствора необходимо получить асимптотики решения для δT_p в точках раствора, в которых размещены холодные спай термобатарей.

Решение дифференциального уравнения теплопроводности

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

в точке раствора с координатами (r, θ, z) имеет вид

$$\delta T_p(z \leq 0) = \frac{aq_p}{2K_p} \int_0^\infty I_0(\lambda r) I_1(\lambda a) e^{-\lambda|z|\Phi^*} \times \\ \times \left[\frac{|z|}{2(\chi_p t)^{1/2}} - \lambda(\chi_p t)^{1/2} \right] - e^{\lambda|z|\Phi^*} \left[\frac{|z|}{2(\chi_p t)^{1/2}} + \lambda(\chi_p t)^{1/2} \right] \frac{d\lambda}{\lambda}, \quad (2)$$

где a — радиус электрода;

K_p — коэффициент теплопроводности, индекс «р» указывает на принадлежность параметра жидкой фазе — раствору;

$\chi = \frac{K}{\rho C}$ — коэффициент температуропроводности;

ρ — плотность;

C — удельная теплоемкость;

I_n — функции Бесселя n -го порядка.

Принимая во внимание конструктивное выполнение электродов с датчиками [2], что позволяет в формуле (2) положить $z=0$ и тем самым существенно упростить дальнейший ход анализа, не приводя к сужению области применимости полученных результатов, а также учитывая выражение для q_p

$$q_p = q \frac{K_p \chi_s^{1/2}}{K_s \chi_p^{1/2} + K_p \chi_s^{1/2}}, \quad (3)$$

полученное в [1] из граничных условий, находим решение для δT_p в плоскости $z=0$

$$\delta T_p(r) = \frac{aq_p}{K_p} \int_0^{\infty} I_0(\lambda r) I_1(\lambda a) \Phi(\lambda \sqrt{\chi_p t}) \frac{d\lambda}{\lambda}. \quad (4)$$

Исследуем два предельных случая, имея в виду начальный момент электролиза ($t \rightarrow 0$) и стационарный процесс ($t \rightarrow \infty$).

В первом случае воспользуемся разложением интеграла вероятностей в степенной ряд

$$\Phi(\lambda \sqrt{\chi_p t}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\lambda \sqrt{\chi_p t})^{2n+1}}{(2n+1) \cdot n!} \quad (5)$$

и ограничимся первым слагаемым, что позволяет переписать формулу (4) в виде

$$\delta T_p(r) = \frac{2aq_p \sqrt{\chi_p t}}{K_p \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} I_0(\lambda r) I_1(\lambda a) d\lambda. \quad (6)$$

После взятия интеграла выражение (6) приобретает следующий вид:

$$\delta T_p(r) = \frac{2q_p \sqrt{\chi_p t}}{K_p \sqrt{\pi}} \left(\frac{a}{r}\right)^2 F\left(1; 1; 2; \left(\frac{a}{r}\right)^2\right), \quad (7)$$

где через $F\left(1; 1; 2; \left(\frac{a}{r}\right)^2\right)$ обозначена гиперболическая функция Гаусса.

Так как в соответствии с методикой электротермографических исследований координата точки, где расположен холодный спай термобатареи, больше радиуса электрода, то это позволяет воспользоваться асимптотическим разложением для функции Гаусса при малых значениях аргумента, что дает возможность переписать выражение (7) в виде

$$\delta T_p(r, t \geq 0) = \frac{2q \sqrt{\chi_s \chi_p}}{\sqrt{\pi} (K_s \chi^{1/2} + K_p \chi_s^{1/2})} \left\{ \left(\frac{a}{r}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r}\right)^2 \right] \right\} \sqrt{t}. \quad (8)$$

и получить первую асимптотику для δT_p при $t \rightarrow 0$.

Исследуем второй предельный случай, когда $t \rightarrow \infty$. Для этого воспользуемся асимптотическим выражением для интеграла вероятностей при больших значениях аргумента, что позволяет переписать выражение (4) в виде

$$\delta T_p(r) = \frac{aq_p}{K_p} \int_0^{\infty} I_0(\lambda r) I_1(\lambda a) \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (9)$$

и после интегрирования как

$$\delta T_p(r, t \rightarrow \infty) = \frac{aqV\sqrt{\chi_p}}{K_3\chi_p^{1/2} + K_p\chi_3^{1/2}} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r} \right) \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right] \right\}, \quad (10)$$

Выражение (10) представляет, таким образом, вторую асимптотику для δT_p при $t \rightarrow \infty$.

Учитывая асимптотики для δT_3 , полученные в [1],

$$\delta T_3(t \gtrsim 0) = \frac{2qV\sqrt{\chi_3\chi_p}}{V\pi(K_3\chi_p^{1/2} + K_p\chi_3^{1/2})} \sqrt{t}, \quad (11)$$

$$\delta T_3(t \rightarrow \infty) = \frac{aqV\sqrt{\chi_p}}{K_3\chi_p^{1/2} + K_p\chi_3^{1/2}}, \quad (12)$$

можно записать аналитический вид асимптотик решения для температурных эффектов:

а) для начального момента электролиза

$$\Delta T_{t \rightarrow 0} = \frac{2qV\sqrt{\chi_3\chi_p}}{V\pi(K_3\chi_p^{1/2} + K_p\chi_3^{1/2})} \left\{ 1 - \left(\frac{a}{r} \right)^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right] \right\} \sqrt{t}; \quad (13)$$

б) для электролиза в стационарных условиях

$$\Delta T_{t \rightarrow \infty} = \frac{aqV\sqrt{\chi_p}}{K_3\chi_p^{1/2} + K_p\chi_3^{1/2}} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r} \right) \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right] \right\}. \quad (14)$$

Если теплопроводность раствора значительно меньше теплопроводности материала электрода, что всегда справедливо для границы раздела неокисленный металл — электролит, формулы (13), (14) могут быть значительно упрощены:

$$\Delta T_{t \rightarrow 0} = \frac{2qV\sqrt{\chi_3}}{V\pi K_3} \left\{ 1 - \left(\frac{a}{r} \right)^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right] \right\} \sqrt{t}, \quad (15)$$

$$\Delta T_{t \rightarrow \infty} = \frac{aq}{K_3} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r} \right) \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right] \right\}, \quad (16)$$

откуда по величине измеренного ΔT легко определить величину теплового эффекта электродной реакции, воспользовавшись формулами, удобными для конкретных численных расчетов:

$$Q = \frac{48\sqrt{\pi K_3}}{V\chi_3 t} A \Delta T(t \rightarrow 0) \left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right), \quad (17)$$

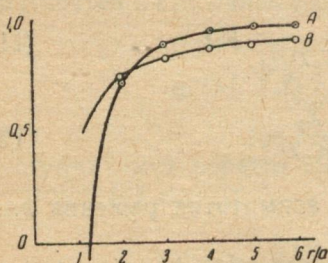
$$Q = \frac{96K_3}{a} B \Delta T(t \rightarrow \infty) \left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right), \quad (18)$$

где

$$A = 1 - \left(\frac{a}{r}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r}\right)^2 \right]; \quad (19)$$

$$B = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{a}{r}\right)^2 \right]. \quad (20)$$

Формулы (17), (18) справедливы для поверхности электрода $Z = \pi a^2 = 1 \text{ см}^2$ и силы тока $I = 1 \text{ а}$.



Кроме того, предполагается, что дисковый электрод тонкий, толщиной которого можно пренебречь. С учетом этих параметров формулы (17), (18) принимают вид

$$Q = \frac{48\pi a K_3}{I \sqrt{\chi_3} dt} \Delta T (t \rightarrow 0), \quad (21)$$

$$Q = \frac{96 K_3}{I a} B \Delta T (t \rightarrow \infty), \quad (22)$$

График зависимости функций

$$A = 1 - \left(\frac{a}{r}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r}\right)^2 \right] \text{ и}$$

$$B = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{a}{r}\right)^2 \right] \text{ от } \frac{r}{a}.$$

где d — толщина электрода, см;

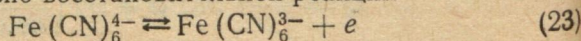
I — сила тока $\left(\frac{dI}{dt} = 0\right)$, а.

Сказанное в [1] по поводу асимптотик для δT , остается в силе и для выражений (21), (22), т. е. в случае последовательного протекания двух и более электродных реакций по графику $\Delta T - \sqrt{t}$ с помощью выражения (21) можно определить величину теплового эффекта каждой из них, с помощью выражения (22) — только последней. Точность определения Q_n по (21) зависит от времени t' , которое не должно быть слишком большим, так как в противном случае величина теплового эффекта последующих реакций будет вваливаться вторым слагаемым в (2).

Величины A и B , вносящие поправку в определяемую величину Q с учетом расположения холодных спаев термобатареи, являются характерными параметрами для конкретного датчика.

Графики их в зависимости от соотношения $\frac{r}{a}$ приведены на рисунке, из которого видно, что существенное влияние на величину измеряемых ΔT и определяемых Q вносят термобатареи, холодные спаи которых размещены на расстоянии от центра электрода менее чем на $3a$.

Воспользовавшись установленными выражениями (21) и (22), нами определены теплоты некоторых электрохимических реакций. Для окислительно-восстановительной реакции



величина Q составляет $\pm 8,15$ ккал/моль. В анодном направлении процесс протекает с поглощением, в катодном — с выделением тепла. Поскольку Q есть не что иное как энтальпия для электродной реакции, взятая с обратным знаком, то по результатам электротермографического исследования могут быть установлены и другие термодинамические величины электродного процесса или отдельной его стадии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Температурные эффекты на поляризованных окислительно-восстановительных электродах. Сообщение XI. — «Вестн. Харьк. ун-та, Химия». Вып. 5, 1974, с. 60—65. Авт.: Д. Н. Грижан, Г. Л. Шatrovский, В. И. Ларин, И. И. Фалько.
2. Грижан Д. Н., Шatrovский Г. Л. Ячейка для электротермографического исследования электроосаждения металлов. — «Журн. физ. химии», 1965, т. 39, вып. 11, с. 2840—2842.

УДК 541

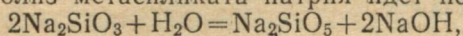
А. М. АГАЛЬЦОВ,
ДАНГ ВЪЕТ ХУНГ

О ВЛИЯНИИ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СИЛИКАТА НАТРИЯ НА СКОРОСТЬ ЕГО РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ

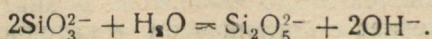
По техническим условиям (ТУ6-01-595-71) в состав пестицида хомецина, применяемого для борьбы с вредителями садов и различных сельскохозяйственных культур, входит силикат натрия. Поскольку силикат натрия вводится в шихту в виде жидкого стекла при помощи дозирующего насоса, в производстве часто возникают неполадки — форсунки и трубопроводы забиваются. Поэтому предложили подавать на дозировку в шихту хомецина силикат натрия в сухом тонкоизмельченном виде.

Хомецин обычно применяется в сельском хозяйстве в виде водной суспензии. Силикат натрия при этом обеспечивает адгезию частиц препарата к растениям, повышает устойчивость рН и стабильности суспензии. При получении 0,4%-ной суспензии хомецина добавляемый силикат натрия должен полностью и достаточно быстро раствориться и равномерно распределиться во всей массе суспензии. Предполагается, что действие силиката натрия не зависит от того, в каком виде (жидком или сухом) он был введен в препарат, а зависит только от скорости его растворения в воде при приготовлении суспензии.

Растворимое стекло (силикат натрия) представляет собой смесь метасиликата натрия и более сложных силикатов. Его обычный состав выражен формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где $n = 1-5$. Поскольку силикат натрия — соль слабой кремниевой кислоты, при растворении в результате гидролиза наблюдается щелочная реакция. Гидролиз метасиликата натрия идет по схеме:



или



Как ионная реакция, последняя является довольно быстрой, поэтому рН раствора будет зависеть от количества ионов SiO_3^{2-} , уходящих в раствор из твердой фазы, т. е. от скорости самого процесса растворения.

Таким образом, измерение величины рН и ее изменения во

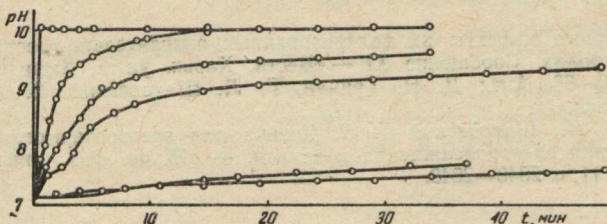


Рис. 1. Влияние степени измельчения силиката натрия на зависимость изменения рН раствора от времени: 1 — жидкое стекло; 2 — до 53; 3 — 53÷63; 4 — 63÷75; 5 — 105; 6 — 150÷250 мк.

времени может быть использовано для измерения кинетики растворения молотого силиката в воде.

Измерение скорости растворения проводилось при температуре $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$ в стеклянном сосуде емкостью 3 л, перемешивали раствор пропеллерной мешалкой. Величина рН измерялась при помощи рН-метра типа рН-340 со стеклянным электродом.

Помол силиката натрия (глыбы) с кусками размером 40-120 мм производился в лабораторной шаровой мельнице в течение 48 часов. Полученный порошок силиката натрия просеивался через сито и разделялся на следующие фракции частиц размером <53, 53—63, 63—75, 75—105, 105—150 и >250 (мк). Изучение кинетики растворения проводилось отдельно для молотого силиката натрия с различной дисперсностью и для молотого силиката натрия в составе хомецина.

Смеси по рецептуре хомецина готовились следующим образом: все компоненты, входящие в состав хомецина, предварительно измельчались вручную в ступках и просеивались через сито № 0045. Полученные фракции с частицами размером не более 53 мк использовались для приготовления смесей. Навески компонентов брались по рецептуре хомецина. Навески молотого силиката натрия брались с таким расчетом, чтобы концентрация силиката натрия в полученном растворе при полном его растворении была равна концентрации силиката натрия в 0,4%-ной суспензии, а навеска смесей по рецептуре хомецина бралась так, чтобы концентрация получаемой суспензии для исследования была равна 0,4%.

Данные по зависимости изменения рН раствора от времени, а следовательно, и косвенно характеризующие скорость растворения силиката натрия различной дисперсности, представлены на рис. 1. По кривой рН-время видно, что жидкое стекло, как и следовало ожидать, сразу растворилось. Через 30 сек величина рН достигла своего предельного значения (>10).

Для молотого силиката натрия, как видно из рис. 1, сравнительно быстро растворялась только фракция с частицами раз-

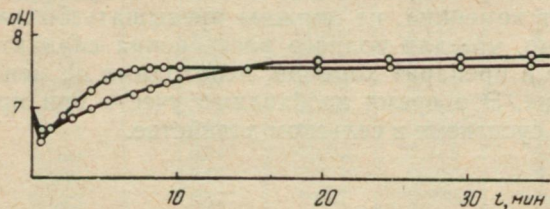


Рис. 2. Зависимость изменения рН суспензий хомецина от времени: 1 — с жидким стеклом; 2 — с молотым силикатом натрия.

мером меньше 53 мк (т. е. обладающая полной проходимостью через сито № 0045). Время полного растворения, найденное из рН-время кривых составляет 20 мин. Молотый силикат натрия с размером 65 мк и более растворяется очень медленно. Практически определение времени их полного растворения не представлялось возможным. Время полного растворения молотого силиката натрия различной дисперсности может быть определено расчетным путем на основании измерения тангенса угла наклона прямого участка кривых рН-время. Данные приведены в таблице.

Размер частиц силиката натрия, мк	Расчетное время полного растворения	Примечание
Жидкое стекло	30 сек	Полная проходимость через сито № 0045
До 53	20 мин	
53—63	46 мин	Визуально не обнаруживается растворение
63—75	11 ч	
75—105	30 ч	То же
150—250	53 ч	

Данные по зависимости рН суспензии от времени для приготовления смесей по рецептуре хомецина с жидким стеклом и с молотым силикатом натрия, размеры частиц которого не превышают 53 мк нанесены на рис. 2. По этим кривым видно, что рН суспензии хомецина с жидким стеклом достигают предельного не изменяющегося во времени значения через 7 мин, а для хомецина с молотым силикатом натрия — 20 мин.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика растворения молотого силиката натрия различной дисперсности от 0 до 250 $\mu\text{к}$ в воде при 20°С на основании измерения зависимости рН образующегося раствора от времени. Показано, что сравнительно быстро растворяется только молотый силикат натрия с высокой степенью дисперсности. Установлено, что размеры частиц силиката натрия, добавляемого в препарат хомецина, не должны превышать 50 $\mu\text{к}$.

2. Показано, что для полного растворения силиката натрия, добавляемого в препарат хомецин, необходимо не менее 20 мин перемешивания. Это время необходимо учесть при приготовлении 0,4%-ной суспензии в сельском хозяйстве.

УДК 543.70

Н. П. КОМАРЬ, д-р хим. наук,
В. В. МЕЛЬНИК, канд. хим. наук,
В. И. СЕМЕНЦОВА,
А. А. ДЕГТЯРЕВА

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ЕЕ МОЛЕКУЛ

Фенилуксусная кислота (ФУК) широко используется в промышленности и химическом анализе. Она является одним из важнейших компонентов универсальной буферной смеси, применяется для определения Th^{4+} -, Ag^{+} -ионов [1]. Несмотря на это, в литературе отсутствуют данные о коэффициентах активности молекул и ионов не только в концентрированных, но и в разбавленных растворах. Коэффициенты активности молекул ФУК можно определить, имея данные о растворимости ее в воде и в солевых растворах.

Аппаратура и реагенты. Фенилуксусную кислоту марки «г» очищали многократной перекристаллизацией из воды пока ее растворимость не оставалась постоянной и равной $(0,1273 \pm \pm 0,0004)$ моль/л. Чистота вещества проверялась по температуре плавления ($T_{\text{пл}} = 76\text{—}76,5^\circ\text{C}$) и путем титрования раствором NaOH . Полученные результаты согласуются с данными [2, 3].

Измерение растворимости проводилось с учетом всех требований, изложенных в работе Циммермана [4].

Насыщение растворов производили в течение трех часов в цилиндрических стеклянных ячейках, плотно закрытых тефлоновыми пробками. Насыщенный раствор отделяли от кристаллов с помощью фильтровальной палочки (фильтр № 4). Концентрацию ФУК устанавливали путем титрования ее насыщенного раствора едким натром с фенолфталеином в качестве индикатора и потенциметрически.

Значения растворимостей L , логарифмов смешанных констант протонизации $\lg^*\sigma$ и величин, обратных коэффициентам активности молекул фенилуксусной кислоты на фоне NaCl и KCl при $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$

NaCl				KCl		
I	L	$\lg^*\sigma$	φ	L	$\lg^*\sigma$	φ
0,1	0,127	4,169	0,995	0,124	4,181	0,978
0,2	0,118	4,137	0,937	0,122	4,156	0,942
0,3	0,113	4,124	0,857	0,119	4,143	0,918
0,4	0,108	4,099	0,831	0,117	4,135	0,895
0,5	0,102	4,086	0,790	0,113	4,126	0,860
0,6	0,098	4,073	0,756	0,110	4,122	0,842
0,7	0,094	4,063	0,721	0,108	4,118	0,815
0,8	0,090	4,054	0,693	0,105	4,116	0,788
0,9	0,088	4,046	0,671	0,103	4,114	0,773
1,0	0,083	4,039	0,637	0,099	4,113	0,758
1,2	0,074	4,024	0,585	0,095	4,117	0,725
1,4	0,068	4,010	0,535	0,090	4,121	0,683
1,5	0,066	4,005	0,513	0,088	4,123	0,672
1,6	0,063	3,998	0,493	0,086	4,125	0,633
1,8	0,057	3,986	0,450	0,081	4,130	0,617
2,0	0,052	3,974	0,404	0,077	4,133	0,588
2,5	0,041	3,954	0,325	0,064	4,125	0,483
3,0	0,034	3,935	0,260	0,052	4,177	0,401

Активность ионов водорода измеряли на потенциометре Р-307 в цепи с переносом, как в [5—7], со стеклянным и каломельным электродами, соединенными мостиком с раствором KCl в агар-агаре. В качестве нуль-инструмента использовали ЛПУ-01. Цепь калибровали по стандартным буферным растворам, установленным ГОСТ 10170-62 и ГОСТ 10171-62.

Расчет величин, обратных коэффициентам активности молекул, производили по формуле

$$\lg \varphi = \frac{\left(\frac{^*\sigma h_i}{^*\sigma h_i + 1} \right) L_i}{\left(\frac{\sigma h}{\sigma h + 1} \right) L_0}, \quad (1)$$

где $^*\sigma$ — смешанная константа протонизации при определенной ионной силе;

σ — термодинамическая константа ФУК;

$L_i - L_0$ — растворимость ФУК при определенной ионной силе и чистой воде;

h_i, h — активности ионов водорода насыщенных растворов ФУК в солевых растворах и в чистой воде.

Необходимые для расчетов значения смешанных констант протонизации $^*\sigma$ рассчитывали по результатам рН-потенциометрического титрования растворов кислоты едким натром при

постоянной ионной силе I , созданной с помощью хлоридов натрия и калия методом, подробно описанным в [5—7].

Результаты сведены в таблицу, откуда следует, что NaCl оказывает большее высаливающее действие, чем KCl, что связано со спецификой гидратации ионов натрия и калия.

Полученные экспериментальные данные по величинам, обратным коэффициентам активности молекул ФУК, хорошо описываются с помощью уравнений:

$$\text{в растворах NaCl} \quad \lg \varphi = (0,197 \pm 3 \cdot 10^{-3}) I; \quad (2)$$

$$\text{в растворах KCl} \quad \lg \varphi = (0,120 \pm 2 \cdot 10^{-3}) I. \quad (3)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленко К. Н., Тарасова М. Н. Физико-химическое исследование взаимодействия азотнокислотного тория с фенилуксусной кислотой. — «Журн. неорганич. химии», 1960, т. 5, с. 385—392.
2. Seidell A. Solubility of anorganic metalorganic and organic compaunds. 3 Ed. New. York, 1940. 340 p.
3. Словарь органических соединений. М., ИЛ, 1949. 432 с.
4. Zimmerman H. K. — «Chem. Rev», 1952, vol. 51, p. 25—75.
5. Комарь Н. П., Мусаилов О. С., Ты Вьет Шанг. Исследование протонизации сукцинат-иона. — «Журн. аналит. химии», 1967, т. 22, вып. 57, с. 973—983.
6. Нгуен Тинь Зунг. Протонизация аммиака, пиридина, α -пиколина. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук, Харьков, 1965. 28 с.
7. Мусаилов О. С. Протонизация тiogликолят-о-фталат, бензоат-ионов в солевых растворах. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук, Харьков, 1967. 30 с.

УДК 541.13

В. В. МЕЛЬНИК, канд. хим. наук,
Н. П. КОМАРЬ, д-р хим. наук,
БУИ ТХИ ТЬЕМ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНИЗАЦИИ ПИМЕЛИНАТ-ИОНА В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ NaCl

Из современных методов анализа для определения следовых количеств примесей в чистых веществах в последнее время особенное внимание уделяется ионометрии. Это обуславливает интерес к таким соединениям, как пимелиновая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$, которая дает малопрочные комплексы с металло-ионами и может быть использована как основной компонент для многих металло-буферных систем.

В литературе нет полного набора параметров, необходимых для расчета равновесий с участием пимелинат-иона. Результаты измерения этих параметров можно выразить системой уравнений:

$$(\varphi_{\text{H}_2\text{A}} f_{\text{A}} \sigma_1)_{I_1} + \frac{\tilde{n}_1 h_1}{n_1 - 1} (\varphi_{\text{H}_2\text{A}} f_{\text{A}} \sigma_2)_{I_1} = \frac{2 - \tilde{n}_1}{n_1 - 1} h_1^{-1} \quad (1)$$

которая для двухпротонной кислоты получается из универсальной системы уравнений (10), приведенной в [1],

$$\sum_{j=1}^{\alpha'} (\varphi_{H_j A} f_A \sigma_j)_{I_i} (\alpha - j - \tilde{n}_i) h_i^j = \tilde{n}_i - \alpha. \quad (2)$$

В (1) при постоянной ионной силе (I), созданной с помощью NaCl, произведения

$$\sigma_1^* = (\varphi_{HA} f_A \sigma_1)_{I_{ik}} \quad (3, a); \quad \sigma_2^* = (\varphi_{H_2A} f_A \sigma_2)_{I_{ik}} \quad (3, б)$$

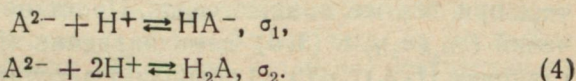
являются смешанными константами протонизации пимелинатиона (A^{2-}).

Титрование начального раствора H_2A раствором NaOH по [3] дает все значения, необходимые для расчета величин, которые входят в систему (1).

Сворачивая систему (1) по способу наименьших квадратов (СНК) и решая полученную систему нормальных уравнений, находим наиболее вероятные значения произведений (3, а) и (3, б) [4].

Повторяя измерения при различной ионной силе (I) от 0,1 до 3,0 через 0,1 ионной силы, получаем значения $(\sigma_j)_{I_i}^*$ и $\lg(\sigma_j)_{I_i}^*$.

В первую очередь смешанные константы протонизации использовались для расчета значений термодинамических констант протонизации σ_1 и σ_2 , отвечающие процессам:



Термодинамические константы оценивались как свободные члены полиномов. Для этого были испробованы уравнения:

$$y = \sum_{t=0}^n a_t I^t, \quad (5)$$

$$y = \sum_{t=0}^n a_t I^{t/2}, \quad (6)$$

$$y = y_0 + \frac{Az_1^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI + cI^{3/2}, \quad (7)$$

$$y = y_0 + a_1 I^{1/3} + a_2 I + a_3 I^3. \quad (8)$$

Оказалось, что наилучшим образом описывает экспериментальные данные уравнение (8). Коэффициенты этих уравнений находились по СНК на ЭЦВМ М-20.

Сами уравнения имеют вид:

$$\lg \sigma_1^* = 5,427 - 0,6575 I^{1/3} + 0,1318 I - 0,00886 I^2,$$

$$\lg \sigma_2^* = 9,923 - 0,9368 I^{1/3} + 0,1592 I - 0,01102 I^2.$$

Они обеспечили получение интервальных значений σ_j и расчет значений σ_j^* при любых I на интервале $0,1 \leq I \leq 3,0$.

Для вычисления величин, обратных коэффициентам активности молекул (φ_{H_2A}), использовался метод распределения пимелиновой кислоты в системе вода-хлороформ и солевые растворы NaCl-хлороформ. Расчеты φ_{H_2A} проводились по формуле (9), выведенной в [4].

$$\lambda^{-1} \varphi_{H_2A} = \frac{A - \frac{v_0}{v} [H_2^0 A]}{[H_2A] \left(\frac{\sigma_1^*}{\sigma_2} h_i^{-1} + \frac{1}{\sigma_2} h_i^{-2} + 1 \right)}, \quad (9)$$

где λ — константа распределения; A — начальная концентрация кислоты, v , v_0 — объемы водной и органической фаз; $[H_2^0 A]$ — равновесная концентрация органической фазы.

Полученные значения ($\lambda^{-1} \varphi_{H_2A}$) при различных I позволили оценить константу распределения λ и рассчитать значения φ_{H_2A} при тех же ионных силах. Подстановка полученных значений $(\varphi_{H_2A} \sigma_2)_{II}$ в (3, б) дает значение $(f_A)_{II}$, подобная подстановка $(f_A \sigma_1)_{II}$ в (3, а) позволяет рассчитать значение $(\varphi_{HA})_{II}$.

Измеренные таким образом значения коэффициентов активности позволили рассчитать по СНК коэффициенты уравнений, которые хорошо описывают данные. В этом случае также были испробованы различные виды уравнений и наиболее подходящими оказались:

$$\lg \varphi_{H_2A} = -0,06392 I^{1/3} - 0,19847 I + 0,02614 I^2,$$

$$\lg \varphi_{HA^-} = 0,22999 I^{1/3} - 0,24314 I + 0,03182 I^2,$$

$$\lg \varphi_{A^{2-}} = 0,8922 I^{1/3} - 0,38606 I + 0,04388 I^2.$$

Отклонения рассчитанных значений по этим уравнениям от экспериментальных не превышают 0,002.

Измерения pH и все другие измерения проводились при температуре $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ в водном термостате методом, детально описанным в [3]. Отсутствие явлений димеризации в системе проверяли спектрофотометрически. Установлено, что на участке концентраций $2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л система подчиняется закону Бера, что указывает на отсутствие димеризации.

Таким образом, при различных ионных силах (0,1—3,0) определен полный набор параметров, которые характеризуют равновесия протонизации пимелинат-иона. Найдены величины, обратные коэффициентам активности ионов и молекул. Приведены интерполяционные формулы для расчетов всех измеренных величин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комарь Н. П., Нгуен Тинь Зунг. Протонизация слабых оснований: система $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$. — «Журн. неорганич. химии», 1967, т. 12, с. 1265—1268.
2. Speakman I. C. I. Chem. Soc., 1940, p. 855—860.
3. Комарь Н. П., Мусаилов О. С., Ты Вьет Шанг. Исследование протонизации сукцинат-иона. — «Журн. аналит. химии», 1967, т. 22, вып. 57, с. 973—983.
4. Старченко А. В., Науменко В. А., Комарь Н. П. Об оценке молярных коэффициентов активности. — «Журн. аналит. химии», 1973, т. 28, № 4, с. 802—804.

УДК 541.123.22

Н. П. КОМАРЬ, д-р хим. наук,
С. И. ЕГОРОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ МОЛЕКУЛ 4-АМИНОПИРИДИНА

В работе [1] сообщается о необходимости замены буры как стандартного образца (СО) 4-аминопиридином (А). Основанием для такой замены служит недостаточная изученность и сложность равновесий в растворах буры. Кроме того за последнее время появились сведения [2] о том, что бура, полученная из различных месторождений, включает бор, атомная масса которого меняется в пределах от 10,81 до ~ 11 , что должно отражаться на молекулярных массах буры.

Для 4-аминопиридина, который должен стать СО, в [3] даны значения константы протонизации и совершенно нет сведений о коэффициентах активности частиц, присутствующих в исследуемой системе.

В данной работе определены коэффициенты активности молекул 4-аминопиридина в системе водный раствор 4-аминопиридина на фоне NaCl, KCl по распределению 4-аминопиридина между двумя несмешивающимися фазами.

Пробные опыты были проведены в бензоле, хлороформе, бутиловом спирте, гексане, циклогексане, четыреххлористом углероде. Протолитические и полярные растворители оказались непригодными, так как коэффициент распределения достигает значений 0,5—0,7.

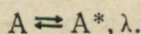
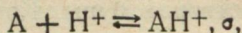
В системе водный раствор 4-аминопиридин-гексан константа распределения меняется с изменением концентрации 4-аминопиридина в водной фазе. В циклогексане и четыреххлористом

углероде константы распределения постоянны и не зависят от исходной концентрации 4-аминопиридина, что исключает равновесие полимеризации, которые возможны в неполярных растворителях. В табл. 1 даны результаты пробных измерений в растворителях циклогексане и четыреххлористом углероде, которые мы выбрали для дальнейших исследований.

Таблица 1

Циклогексан			CCl ₄			
C _A м/л	Без фона λ _i	i = 1,5 KCl, λ _i	C _A м/л	Без фона λ _i	i = 1,5 м/л KCl, λ _i	i = 1,5 м/л NaCl, λ _i
4,98 · 10 ⁻³	0,0008	0,0009	5,02 · 10 ⁻³	0,0067	0,0082	0,0086
9,96 · 10 ⁻³	0,0008	0,0010	9,88 · 10 ⁻³	0,0065	0,0080	0,0085
1,49 · 10 ⁻²	0,0008	0,0010	1,50 · 10 ⁻³	—	—	0,0086
			2,00 · 10 ⁻²	0,0067	0,0080	0,0086

Чтобы построить калибровочную прямую для определения концентрации 4-аминопиридина, мы готовили растворы 4-аминопиридина на воде, насыщенной одним из растворителей (циклогексан, CCl₄), а также на воде, полученной после рекстракции органических растворителей, насыщенных фоновыми солями ($T=3,0$ м/л). Оптические плотности растворов воспроизводимы, разброс — в пределах чувствительности метода. Эти результаты показывают, что взаимная растворимость фаз не зависит от ионной силы, и что при выводе основной расчетной формулы необходимо учитывать только равновесия:



Применяя к этим равновесиям законы действующих масс, сохранения начальных концентраций и зарядов [4], получим расчетное уравнение

$$(\varphi_A \lambda^{-1}) = \frac{A - qA^*}{A^*} \cdot \frac{1}{1 + \sigma_1^* h_i},$$

где A — аналитическая концентрация 4-аминопиридина в водной фазе; A^* — концентрация реактива в органической фазе; $q = \vartheta$ м/л органической фазы / ϑ м/л водной фазы; $\sigma_1^* = (\sigma_1^* f_{\text{H}^+})$ — смешанная константа протонизации при заданной ионной силе, которая рассчитывается по результатам потенциометрического титрования [5];

h — активность оксоний иона (H₃O⁺);

λ — константа распределения, независящая от ионной силы.

Мы получили значения $\lg(\varphi_A \lambda^{-1})_i$ в интервале ионных сил 0,05 — 3,0 м/л на фоне NaCl, KCl.

Выражая зависимость $\lg(\varphi_A \lambda^{-1})$ — I интерполяционным полиномом

$$\lg(\varphi_A \lambda^{-1})_i = p\lambda + aI,$$

получили систему уравнений, решение которых по СНК дает возможность получить константу распределения λ и параметр a , которые позволяют рассчитать $\lg(\varphi_A \lambda^{-1})_i$ и коэффициенты активности молекул $\lg \varphi_A = aI$ в исследуемом интервале ионных сил.

Эксперимент

4-аминопиридин применяли очищенный перекристаллизацией из толуола или возгонкой при температуре 140—150°C. Чистоту реактива определяли по температуре плавления и спектрам поглощения ($t_{пл} = 159^\circ\text{C}$, $\epsilon = 16\,600\text{—}200$). Растворители очищали перегонкой. Растворы готовили на бидистиллированной воде.

Все измерения проводили в термостате при $t = 25\text{—}0,05^\circ\text{C}$. Предварительными опытами установлено, что равновесие при распределении с циклогексаном достигается после трех часов экстракции, с четыреххлористым углеродом — после одного часа. Соотношение объемов органической и водной фаз для первого случая равнялось 60 : 20 (мл), для второго 50 : 20 (мл).

Концентрацию 4-аминопиридина, перешедшего в органическую фазу, определяли в реэкстракте спектрофотометрическим методом при $\lambda = 263\text{ нм}$ в кювете $l = 1\text{ см}$.

Обсуждение результатов

Для 16 ионных сил в интервале 0,05—3,0 м/л получены константы распределения для систем:

водносолевой раствор 4-аминопиридина-циклогексан,

водносолевой раствор 4-аминопиридина- CCl_4 .

Зависимость экспериментально полученных значений от ионной силы хорошо описывается уравнением

$$\lg(\varphi_A \lambda^{-1})_i = p\lambda + aI.$$

Интервальные значения параметров уравнения вычислены с надежностью $\alpha = 0,95$.

Таблица 2

Фон	Циклогексан		CCl_4	
	$p\lambda$	a	$p\lambda$	a
KCl	$3,12 \pm 0,01$	$-0,09 \pm 0,01$	$2,17 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$
NaCl	$3,10 \pm 0,01$	$-0,08 \pm 0,01$	$2,15 \pm 0,01$	$-0,097 \pm 0,004$

Как видно из данных табл. 3 (фон KCl), и табл. 4 (фон NaCl), коэффициенты активности молекул 4-аминопиридина, полученные распределением с циклогексаном и четыреххлористым углеродом, согласуются и их отклонения лежат в пределах интервальных значений.

Таблица 3

Циклогексан					CCl ₄				
<i>i</i>	$\lg (\varphi_A \lambda^{-1})$	$S \lg (\varphi_A \lambda^{-1})$	Число измерений	φ_A	<i>i</i>	$\lg (\varphi_A \lambda^{-1})$	$S \lg (\varphi_A \lambda^{-1})$	Число измерений	φ_A
0,1	3,114	$3 \cdot 10^{-3}$	3	$0,99 \pm 0,03$	0,1	2,175	$8 \cdot 10^{-3}$	6	$1,00 \pm 0,04$
0,3	3,098	$6 \cdot 10^{-3}$	4	$0,96 \pm 0,03$	0,3	2,162	$6 \cdot 10^{-3}$	4	$0,99 \pm 0,03$
0,4	3,086	$10 \cdot 10^{-3}$	7	$0,93 \pm 0,03$	0,4	2,135	$5 \cdot 10^{-3}$	4	$0,93 \pm 0,03$
0,5	3,066	$3 \cdot 10^{-3}$	3	$0,87 \pm 0,03$	0,5	2,099	$3 \cdot 10^{-3}$	3	$0,86 \pm 0,03$
0,8	3,066	$10 \cdot 10^{-3}$	3	$0,88 \pm 0,04$	0,8	2,082	$4 \cdot 10^{-3}$	3	$0,83 \pm 0,03$
0,9	3,040	$8 \cdot 10^{-3}$	3	$0,83 \pm 0,04$	0,9	2,094	$3 \cdot 10^{-3}$	4	$0,85 \pm 0,03$
1,0	3,023	$5 \cdot 10^{-3}$	4	$0,79 \pm 0,03$	1,0	2,064	$1,5 \cdot 10^{-3}$	4	$0,79 \pm 0,03$
1,3	3,027	$8 \cdot 10^{-3}$	4	$0,80 \pm 0,03$	1,3	2,035	$1,5 \cdot 10^{-3}$	4	$0,74 \pm 0,03$
1,5	2,996	$10 \cdot 10^{-3}$	5	$0,75 \pm 0,04$	1,5	2,040	$4,5 \cdot 10^{-3}$	3	$0,75 \pm 0,04$
1,7	2,917	$8 \cdot 10^{-3}$	4	$0,63 \pm 0,03$	1,7	1,987	$5 \cdot 10^{-3}$	3	$0,66 \pm 0,04$
2,0	2,936	$20 \cdot 10^{-3}$	4	$0,67 \pm 0,05$	2,0	1,982	$6 \cdot 10^{-3}$	3	$0,65 \pm 0,03$
2,2	2,939	$5 \cdot 10^{-3}$	3	$0,66 \pm 0,03$	2,2	1,929	$2 \cdot 10^{-3}$	4	$0,59 \pm 0,03$
2,5	2,926	$9 \cdot 10^{-3}$	4	$0,64 \pm 0,03$	2,5	1,927	$10 \cdot 10^{-3}$	3	$0,58 \pm 0,04$
2,7	2,890	$8 \cdot 10^{-3}$	4	$0,59 \pm 0,03$	3,0	1,844	$2,5 \cdot 10^{-3}$	3	$0,48 \pm 0,03$
3,0	2,814	$10 \cdot 10^{-3}$	4	$0,49 \pm 0,03$					

Таблица 4

Циклогексан					CCl ₄				
<i>i</i>	$\lg(\varphi_A \lambda^{-1})$	$S \lg(\varphi_A \lambda^{-1})$	Число измерений	φ_A	<i>i</i>	$\lg(\varphi_A \lambda^{-1})$	$S \lg(\varphi_A \lambda^{-1})$	Число измерений	φ_A
0,05	3,108	$6 \cdot 10^{-3}$	6	$1,01 \pm 0,04$	0,05	2,142	$3 \cdot 10^{-3}$	4	$0,98 \pm 0,04$
0,1	3,100	$9 \cdot 10^{-3}$	4	$0,98 \pm 0,04$	0,1	2,124	$2 \cdot 10^{-3}$	3	$0,94 \pm 0,03$
0,25	3,090	$3 \cdot 10^{-3}$	7	$0,93 \pm 0,03$	0,2	2,126	$4,5 \cdot 10^{-3}$	3	$0,94 \pm 0,04$
0,30	3,057	$4 \cdot 10^{-3}$	5	$0,95 \pm 0,04$	0,3	2,122	$0,5 \cdot 10^{-3}$	3	$0,93 \pm 0,03$
0,40	3,062	$7 \cdot 10^{-3}$	6	$0,93 \pm 0,05$	0,45	2,090	$9 \cdot 10^{-3}$	4	$0,86 \pm 0,05$
0,45	3,059	$5 \cdot 10^{-3}$	6	$0,90 \pm 0,03$	0,60	2,083	$5,5 \cdot 10^{-3}$	3	$0,85 \pm 0,03$
0,50	3,050	$3 \cdot 10^{-3}$	7	$0,88 \pm 0,03$	0,80	2,089	$8 \cdot 10^{-3}$	4	$0,86 \pm 0,03$
0,70	3,040	$3 \cdot 10^{-3}$	7	$0,86 \pm 0,03$	1,00	2,070	$2 \cdot 10^{-3}$	3	$0,83 \pm 0,03$
0,90	2,999	$5 \cdot 10^{-3}$	5	$0,79 \pm 0,03$	1,30	2,058	$2 \cdot 10^{-3}$	3	$0,80 \pm 0,03$
1,00	2,990	$6 \cdot 10^{-3}$	4	$0,77 \pm 0,03$	1,50	1,994	$4 \cdot 10^{-3}$	3	$0,69 \pm 0,03$
1,30	2,974	$6 \cdot 10^{-3}$	6	$0,79 \pm 0,03$	1,70	1,983	$2 \cdot 10^{-3}$	3	$0,68 \pm 0,03$
1,50	2,943	$4 \cdot 10^{-3}$	6	$0,69 \pm 0,03$	2,00	1,952	$5 \cdot 10^{-3}$	3	$0,63 \pm 0,03$
1,70	2,937	$3 \cdot 10^{-3}$	6	$0,68 \pm 0,03$	2,20	1,922	$7 \cdot 10^{-3}$	3	$0,59 \pm 0,03$
2,00	2,921	$6 \cdot 10^{-3}$	4	$0,66 \pm 0,03$	2,50	1,906	$1 \cdot 10^{-3}$	3	$0,56 \pm 0,25$
2,20	2,899	$5 \cdot 10^{-3}$	5	$0,62 \pm 0,03$	3,00	1,860	$0,6 \cdot 10^{-3}$	3	$0,51 \pm 0,025$
2,50	2,865	$7 \cdot 10^{-3}$	6	$0,58 \pm 0,03$					
3,00	2,840	$4 \cdot 10^{-3}$	4	$0,54 \pm 0,03$					

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Hall E. E., Stone K. G. 4-aminopyridine as standart in acidometry. — «Analytical chemistry», 1955, vol. 27, p. 1580—1582.
2. P. de Bievre. Atomic Weights and Isotopic abundances of the Elements. «A Future concern for analyt. chemist. — «J. anal. chem.», 1973, vol. 264, p. 365—371.
3. Battes G, Hetaer H. B. Dissociation constant of 4-aminopyridine ion in water from 0 to 50°C and related thermodynamic quant. — «J. Res. NBS», 1960, vol. 64 A, N 5, p. 427—432.
4. Старченко А. В., Науменко В. А., Комарь Н. П. Об оценке молярных коэффициентов активности. — «Журн. аналит. химии», 1973, т. XXVIII, вып. 4, с. 802—804.
5. Комарь Н. П., Егорова С. И. Исследование протонизации 4-аминопиридина на фоне KCl. В печати.

УДК 541.121 : 518

НГУЕН ВАН БАО,
А. А. БУГАЕВСКИЙ, канд. хим. наук

К РАСЧЕТУ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Существует много алгоритмов для расчета равновесных концентраций газовых систем. Среди них одним из наиболее быстроедействующих является метод, предложенный Крюисом [1]. Он основан на последовательном смещении химических реакций до равновесного состояния. Ускорение сходимости последовательных приближений (итераций) достигается оптимальным выбором реакций, осуществляемым обычно на электронной вычислительной машине.

Метод Крюиса в сущности приспособлен для расчета равновесного состава газовой смеси при постоянном объеме. Исправление состава для соблюдения условия постоянства давления осуществляется в отдельной процедуре, органически не связанной с методом.

В последнее время метод Крюиса был приспособлен для решения широкого круга задач по расчету равновесий в растворах [2—4]. В модификации для расчета начальной концентрации реактива, обеспечивающей заданную равновесную концентрацию другого вещества или растворимость осадка [4], пришлось применить разные стехиометрические коэффициенты в уравнениях закона действующих масс (ЗДМ) и уравнениях материального баланса (МБ).

Введя фиктивную частицу, соответствующую общему количеству газов, и применяя для нее различные стехиометрические коэффициенты в уравнениях ЗДМ и МБ, можно так модифицировать метод Крюиса, чтобы постоянство давления на всех этапах расчета стало естественной частью схемы итеративного уточнения решения, а не выносилось в отдельный этап счета.

При этом в некоторых случаях может возрасти скорость достижения решения.

Рассмотрим систему с химическими реакциями

$$0 \rightleftharpoons \sum_{i=1} \alpha_{ij} A_j, \quad (1)$$

i — номер реакции;

j — номер частицы;

α_{ij} — стехиометрический коэффициент при частице A_j в i -й реакции, положительный для продуктов реакции и отрицательный для исходных веществ.

Равновесный состав газовой системы при постоянстве общего давления характеризуется константой K_p , если в выражения ЗДМ для реакций входят парциальные давления реагирующих газов (p_j) в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам:

$$K_{pi} = \prod_j (p_j)^{\alpha_{ij}}. \quad (2)$$

При расчете равновесного состава методом последовательных приближений материальный баланс можно учитывать по уравнению

$$n_j = n_j^0 + \alpha_{ij} \xi_i, \quad (3)$$

где n_j и n_j^0 — соответственно равновесные и начальные числа молей частицы A_j , ξ_i — координата реакции, имеющая размерность числа молей.

Введем фиктивную частицу Г, для которой общее число молей, газообразных веществ играет роль n_Γ . Подставляя в (2) значения парциальных давлений

$$p_j = p \frac{n_j}{N}, \quad (4)$$

где p — постоянное общее давление;

N — общее число молей,

получаем

$$K_{pi} = \prod_j \left(\frac{p_{nj}}{N} \right)^{\alpha_{ij}}. \quad (5)$$

Введем постоянную

$$K_{pi}^* = K_{pi} \cdot p^{\alpha_{i*}}, \quad (6)$$

где

$$\alpha_{i*} = - \sum_j \alpha_{ij}, \quad (7)$$

взятая с обратным знаком сумма стехиометрических коэффициентов реакции. Для частиц в конденсированных фазах коэффи-

циенты в сумму (7) включать не следует. Тогда (5) принимает вид

$$K_{pi}^* = N^{\alpha_{i*}} \prod_j n_j^{\alpha_{ij}}. \quad (8)$$

Выражение (8) напоминает обычные уравнения ЗДМ, только вместо концентраций входят числа молей и добавлено еще общее число молей N , которое мы относим к новой фиктивной частице Γ . Величина N входит в (8) в степени α_{i*} , определяемой (7), поэтому в уравнениях реакций частицу Γ записываем со стехиометрическим коэффициентом α_{i*} .

Сдвиг i -й реакции на степень полноты ξ_i приводит к изменению общего числа молей:

$$N = \sum_j n_j = \sum_j (n_j^0 + \alpha_{ij} \xi_i) = \sum_j n_j^0 + (\sum_i \alpha_{ij}) \xi_i = N^0 + (-\alpha_{i*}) \xi_i. \quad (9)$$

Формула (9) для учета материального баланса фиктивной частицы сходна с формулой (3). Разница между (9) и (3) состоит в том, что в (9) ξ_i умножается не на α_{i*} , а на $(-\alpha_{i*})$. Существенный этап метода Крюиса — уточнение состава здесь принимает вид

$$\xi_i = 2,3 \frac{\lg K_{pi}^* - \lg Q(0)}{\sum_j \frac{\alpha_{ij}^2}{n_j^0} - \frac{\alpha_{i*}^2}{N^0}}, \quad (10)$$

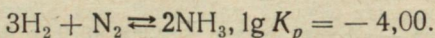
где

$$\lg Q(0) = \sum_j \alpha_{ij} \lg n_j^0. \quad (11)$$

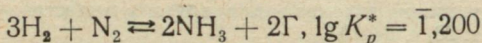
Поправки вводят до достижения сходимости, когда $\lg Q(0)_i$ становятся близкими к $\lg K_{pi}^*$ для всех реакций.

Пример. Расчет равновесного состава газовой смеси, состоящей из 3 молей H_2 и 1 моля N_2 при $700^\circ K$ и 40 ат.

Реакция процесса образования NH_3 из H_2 и N_2 выражается уравнением



Константа вычислена из данных [5]. Давление включаем в константу равновесия в соответствии с формулой (6), вводим фиктивную частицу Γ и вычисляем начальное (нулевое) приближение [6]:



$n_j^0:$	3	1	—	4
$n_j:$	$3 - 3\xi$	$1 - \xi$	2ξ	$4 - 2\xi$
$n_j:$	2,7993	0,9331	0,1338	3,8662

при $\xi \ll 1$ получаем $\xi = 6,69 \cdot 10^{-2}$. Уточнение решения по формулам (3), (9) и (10) оформляем в виде схемы, аналогичной приведенным в [2]. Поскольку здесь реакция одна, промежуточные результаты записываем между строками с соответствующими номерами итераций

$$\begin{array}{l}
 3\text{H}_2 + \text{N}_2 \quad 2\text{NH}_3 \quad + 2\text{Г}, \quad \lg K_p^* = \bar{1},200 \\
 \text{I} \left\{ \begin{array}{llll} 2,7993 & 0,9331 & 0,1338 & 3,8662 \end{array} \right. \lg Q = \bar{2},117 \quad \Sigma = 17,7 \\
 \hspace{15em} \xi = 0,13 \\
 \text{II} \left\{ \begin{array}{llll} 2,4093 & 0,8031 & 0,3938 & 3,6062 \\ 2,4423 & 0,8141 & 0,3718 & 3,6282 \end{array} \right. \lg Q = \bar{1},268 \quad \Sigma = 14,0 \\
 \hspace{15em} \xi = -1,1 \cdot 10^{-2} \\
 \text{III} \left\{ \begin{array}{llll} 2,4362 & 0,8121 & 0,3758 & 3,6242 \end{array} \right. \lg Q = \bar{1},187 \quad \Sigma = 14,5 \\
 \hspace{15em} \xi = 2 \cdot 10^{-3}
 \end{array}$$

Ввиду того, что $\lg Q(0) \approx \lg K_p^*$, дальнейшие уточнения не требуются и задачу можно считать решенной окончательно: $n_{\text{H}_2} = 2,436$; $n_{\text{N}_2} = 0,812$; $n_{\text{NH}_3} = 0,376$; $\text{Г} = 3,624$.

Аналогичный расчет можно осуществлять для систем с несколькими реакциями. Так, расчет примера, описанного в [7] — смеси продуктов сгорания, дал после четырех итераций ответ, близкий к полученному авторами работы [7] по другому методу.

Описанный здесь алгоритм можно применять также при расчете равновесий растворов электролитов с гомогенными твердыми растворами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cruise D. R. Notes on the Rapid Computation of Chemical Equilibria. — «J. Phys. Chem.», vol. 68, p. 3797—3802.
2. Бугаевский А. А. Расчет равновесий в сложных системах. Сообщение 3. Применение координат реакций для вычисления равновесного состава систем любого типа. — «Журн. аналит. химии», 1970, т. 25, с. 405—411.
3. Бугаевский А. А., Мухина Т. П., Рудная Л. Е. Расчет равновесий в сложных системах. Сообщение 5. Начальная концентрация вещества, обеспечивающая заданную его равновесную концентрацию. — «Журн. аналит. химии», 1970, т. 25, с. 2261—2266.
4. Рудная Л. Е., Бугаевский А. А., Мухина Т. П. Расчет равновесий в сложных системах. Сообщение 6. Расчет начальной концентрации вещества при специальном условии, заданном для другого вещества. — «Журн. аналит. химии», 1971, т. 26, с. 5—10.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962, т. II. 916 с.
6. Бугаевский А. А. Расчет равновесий в сложных системах. Сообщение 7. Выбор начального приближения. — «Журн. аналит. химии», 1971, т. 26, с. 2277—2283.
7. Brinkley S. R., Jr. Calculation of the Equilibrium Composition of Systems of Many Constituents. — «J. Chem. Phys.», 1947, vol. 15, p. 107—110.